Two dried starfish are positioned diagonally across the cover. The one in the top left is light tan with many long, thin spines. The one in the bottom right is a darker, more reddish-brown color with thicker spines.

Oitava Edição

Análise Química Quantitativa

Daniel C. Harris

ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA



O GEN | Grupo Editorial Nacional reúne as editoras Guanabara Koogan, Santos, Roca, AC Farmacêutica, Forense, Método, LTC, E.P.U. e Forense Universitária, que publicam nas áreas científica, técnica e profissional.

Essas empresas, respeitadas no mercado editorial, construíram catálogos inigualáveis, com obras que têm sido decisivas na formação acadêmica e no aperfeiçoamento de várias gerações de profissionais e de estudantes de Administração, Direito, Enfermagem, Engenharia, Fisioterapia, Medicina, Odontologia, Educação Física e muitas outras ciências, tendo se tornado sinônimo de seriedade e respeito.

Nossa missão é prover o melhor conteúdo científico e distribuí-lo de maneira flexível e conveniente, a preços justos, gerando benefícios e servindo a autores, docentes, livreiros, funcionários, colaboradores e acionistas.

Nosso comportamento ético incondicional e nossa responsabilidade social e ambiental são reforçados pela natureza educacional de nossa atividade, sem comprometer o crescimento contínuo e a rentabilidade do grupo.

ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA

Oitava Edição

Daniel C. Harris

Michelson Laboratory
China Lake, California

Tradução e Revisão Técnica

Júlio Carlos Afonso, D.Sc.

Professor do Instituto de Química – UFRJ

Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.

Professor do Instituto de Química – UFRJ

O autor e a editora empenharam-se para citar adequadamente e dar o devido crédito a todos os detentores dos direitos autorais de qualquer material utilizado neste livro, dispondo-se a possíveis acertos caso, inadvertidamente, a identificação de algum deles tenha sido omitida.

Não é responsabilidade da editora nem do autor a ocorrência de eventuais perdas ou danos a pessoas ou bens que tenham origem no uso desta publicação.

Apesar dos melhores esforços do autor, dos tradutores, da editora e dos revisores, é inevitável que surjam erros no texto. Assim, são bem-vindas as comunicações de usuários sobre correções ou sugestões referentes ao conteúdo ou ao nível pedagógico que auxiliem o aprimoramento de edições futuras. Os comentários dos leitores podem ser encaminhados à LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora pelo e-mail ltc@grupogen.com.br.

QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS, EIGHTH EDITION

First published in the United States by

W.H. FREEMAN AND COMPANY, New York

Copyright © 2010 by W.H. Freeman and Company. All Rights Reserved.

Publicado originalmente nos Estados Unidos por

W.H. FREEMAN AND COMPANY, New York

Copyright © 2010 by W.H. Freeman and Company. Todos os Direitos Reservados.

Direitos exclusivos para a língua portuguesa

Copyright © 2012 by

LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.

Uma editora integrante do GEN | Grupo Editorial Nacional

Reservados todos os direitos. É proibida a duplicação ou reprodução deste volume, no todo ou em parte, sob quaisquer formas ou por quaisquer meios (eletrônico, mecânico, gravação, fotocópia, distribuição na internet ou outros), sem permissão expressa da editora.

Travessa do Ouvidor, 11
Rio de Janeiro, RJ – CEP 20040-040
Tels.: 21-3543-0770 / 11-5080-0770
Fax: 21-3543-0896
ltc@grupogen.com.br
www.ltceditora.com.br

Capa: Fotos de Tom Kleindinst, Woods Hole Oceanographic Institution, gentilmente fornecidas por J.B. Ries, University of North Carolina, Chapel Hill, See. J.B. Ries, A.L. Cohen, and C.C. McCorkle, *Geology* 2009, 37 1131.

Editoração Eletrônica: Design Monnerat

CIP-BRASIL. CATALOGAÇÃO-NA-FONTE SINDICATO NACIONAL DOS EDITORES DE LIVROS, RJ.

H26a

Harris, Daniel C., 1948-
Análise química quantitativa / Daniel C. Harris ; tradução e revisão técnica Oswaldo Esteves Barcia, Júlio Carlos Afonso. - Rio de Janeiro : LTC, 2012.
il. ; 28 cm

Tradução de: Quantitative chemical analysis, 8th ed
Inclui bibliografia e índice
ISBN 978-85-216-2042-6

1. Química analítica quantitativa. I. Título.

11-8302.

CDD: 543
CDU: 543

SUMÁRIO GERAL

0 O Processo Analítico	1	18 Aplicações da Espectrofotometria	447
1 Medidas Químicas	14	19 Espectrofotômetros	476
2 Ferramentas do Ofício	31	20 Espectroscopia Atômica	512
3 Erro Experimental	54	21 Espectrometria de Massa	538
4 Estatística	72	22 Introdução às Separações Analíticas	576
5 Certificação de Qualidade e Métodos de Calibração	102	23 Cromatografia a Gás	605
6 Equilíbrio Químico	125	24 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	637
7 Atividade e o Tratamento Sistemático do Equilíbrio	150	25 Métodos Cromatográficos e Eletroforese Capilar	678
8 Equilíbrios Ácido-Base Monopróticos	171	26 Análise Gravimétrica, Titulações de Precipitação e Análise por Combustão	719
9 Equilíbrio Ácido-Base Poliprótico	196	27 Preparo de Amostras	747
10 Titulações Ácido-Base	217		
11 Titulações com EDTA	250	Notas e referências	770
12 Tópicos Avançados em Equilíbrio	274	Glossário	794
13 Fundamentos de Eletroquímica	297	Apêndices	818
14 Eletrodos e Potenciometria	328	Soluções dos exercícios	852
15 Titulações Redox	362	Respostas dos problemas	883
16 Técnicas Eletroanalíticas	384	Índice	893
17 Fundamentos de Espectrofotometria	419		

SUMÁRIO

Prefácio	xiii	4-2 Intervalos de Confiança	77
0 O Processo Analítico	1	4-3 Comparação entre Médias Utilizando o Teste <i>t</i> de Student	80
O Conjunto de Dados Ambientais "Mais Importante" do Século XX	1	Boxe 4-1 Escolhendo a Hipótese Nula em Epidemiologia	83
0-1 Charles David Keeling e a Determinação do CO ₂ Atmosférico	1	4-4 Comparação dos Desvios-Padrão com o Teste <i>F</i>	85
0-2 O Trabalho dos Químicos Analíticos	6	4-5 Testes <i>t</i> com uma Planilha Eletrônica	86
0-3 Etapas Gerais em uma Análise Química	11	4-6 Teste de Grubbs para Valores Dispersos	87
Boxe 0-1 Construindo uma Amostra Representativa	12	4-7 O Método dos Mínimos Quadrados	88
1 Medidas Químicas	14	4-8 Curvas de Calibração	91
Medidas Bioquímicas com um Nanoeletrodo	14	Boxe 4-2 Uso de uma Curva de Calibração Não Linear	93
1-1 Unidades do SI	14	4-9 Uma Planilha para o Método dos Mínimos Quadrados	94
1-2 Unidades de Concentração	17	5 Certificação de Qualidade e Métodos de Calibração	102
1-3 Preparo de Soluções	20	A Necessidade da Certificação de Qualidade	102
1-4 Cálculos Estequiométricos para Análise Gravimétrica	22	5-1 Fundamentos da Certificação da Qualidade	103
1-5 Introdução às Titulações	23	Boxe 5-1 Gráficos de Controle	106
Boxe 1-1 Reagentes Químicos e Padrões Primários	25	5-2 Validação de um Procedimento Analítico	107
1-6 Cálculos Volumétricos	25	Boxe 5-2 A Trombeta de Horwitz: Variação na Precisão Interlaboratorial	109
2 Ferramentas do Ofício	31	5-3 Adição-Padrão	112
Microbalança de Cristal de Quartzo no Diagnóstico Médico	31	5-4 Padrões Internos	116
2-1 Segurança, Ética no Manuseio de Produtos Químicos e de Resíduos	32	5-5 Eficiência no Planejamento de Experimentos	117
2-2 O Caderno de Laboratório	33	6 Equilíbrio Químico	125
2-3 A Balança Analítica	33	Equilíbrio Químico no Meio Ambiente	125
2-4 Buretas	37	6-1 A Constante de Equilíbrio	126
2-5 Balões Volumétricos	39	6-2 Equilíbrio e Termodinâmica	127
2-6 Pipetas e Seringas	40	6-3 Produto de Solubilidade	129
2-7 Filtração	42	Boxe 6-1 A Solubilidade Não Depende Só do Produto de Solubilidade	130
2-8 Secagem	43	Demonstração 6-1 Efeito do Íon Comum	130
2-9 Calibração de Vidraria Volumétrica	44	6-4 Formação de Complexos	132
2-10 Introdução ao Excel® da Microsoft	46	Boxe 6-2 Notação para Constantes de Formação	132
2-11 Fazendo Gráficos com o Excel	48	6-5 Ácidos e Bases Próticos	134
3 Erro Experimental	54	6-6 pH	137
Erro Experimental	54	6-7 Força dos Ácidos e Bases	139
3-1 Algarismos Significativos	54	Demonstração 6-2 O Chafariz de HCl	139
3-2 Algarismos Significativos na Aritmética	55	Boxe 6-3 O Comportamento Estranho do Ácido Fluorídrico	140
3-3 Tipos de Erro	58	Boxe 6-4 Ácido Carbônico	142
Boxe 3-1 Estudo de Caso em Ética: Erro Sistemático na Determinação do Ozônio	58	7 Atividade e o Tratamento Sistemático do Equilíbrio	150
3-4 Propagação da Incerteza a Partir do Erro Aleatório	60	Íons Hidratados	150
Boxe 3-2 As Determinações Meticulosamente Precisas de CO ₂ de Keeling	64	7-1 O Efeito da Força Iônica na Solubilidade dos Sais	151
3-5 Propagação da Incerteza: Erro sistemático	66	Demonstração 7-1 Efeito da Força Iônica na Dissociação Iônica	151
4 Estatística	72	Boxe 7-1 Sais com Íons de Carga $\geq 2 $ Não se Dissociam Totalmente em Íons	153
A Contagem das Minhas Hemácias Está Alta Hoje?	72	7-2 Coeficientes de Atividade	153
4-1 A Distribuição Gaussiana	72	7-3 O pH em Termos da Atividade	157
		7-4 Tratamento Sistemático do Equilíbrio	158

	Boxe 7-2	<i>Balanço de Massa para o Carbonato de Cálcio em Rios</i>	161	11-2	EDTA	253	
7-5		Aplicação do Tratamento Sistemático do Equilíbrio	161	11-3	Curvas de Titulação com EDTA	258	
8		Equilíbrios Ácido-Base Monopróticos	171	11-4	Fazendo os Cálculos com uma Planilha Eletrônica	260	
		Medindo o pH Dentro de Compartimentos Celulares	171	11-5	Agentes de Complexação Auxiliares	261	
8-1		Ácidos e Bases Fortes	172		Boxe 11-2	<i>A Hidrólise de Íons Metálicos Diminui o Valor da Constante de Formação Efetiva de Complexos com EDTA</i>	262
	Boxe 8-1	<i>O HNO_3 Concentrado Está Apenas Ligeiramente Dissociado</i>	172	11-6	Indicadores para Íons Metálicos	264	
8-2		Ácidos e Bases Fracas	174		Demonstração 11-1	<i>Mudanças de Cor em Indicadores para Íons Metálicos</i>	264
8-3		Equilíbrios em Ácidos Fracos	176	11-7	Técnicas de Titulação com EDTA	267	
	Demonstração 8-1	<i>Condutividade Elétrica de Eletrólitos Fracos</i>	177		Boxe 11-3	<i>A Dureza da Água</i>	268
	Boxe 8-2	<i>Tingimento de Tecidos e o Grau de Dissociação</i>	179	12	Tópicos Avançados em Equilíbrio	274	
8-4		Equilíbrios em Bases Fracas	179		Chuva Ácida	274	
8-5		Tampões	181	12-1	Abordagem Geral para Sistemas Ácido-Base	275	
	Boxe 8-3	<i>Forte Mais Fraco Reagem Completamente</i>	184	12-2	Coeficientes de Atividade	278	
	Demonstração 8-2	<i>Como Funciona um Tampão</i>	186	12-3	Dependência da Solubilidade em Relação ao pH	282	
9		Equilíbrio Ácido-Base Poliprótico	196	12-4	Analisando as Titulações Ácido-Base com Gráficos de Bjerrum	288	
		As Proteínas São Ácidos e Bases Polipróticas	196	13	Fundamentos de Eletroquímica	297	
9-1		Ácidos e Bases Dipróticos	197		Bateria de Íon Lítio	297	
	Boxe 9-1	<i>Dióxido de Carbono no Ar e no Oceano</i>	200	13-1	Conceitos Básicos	298	
	Boxe 9-2	<i>Aproximações Sucessivas</i>	203		Boxe 13-1	<i>Lei de Ohm, Condutância e Fio Condutor Molecular</i>	301
9-2		Tampões Dipróticos	204	13-2	Células Galvânicas	302	
9-3		Ácidos e Bases Polipróticos	206		Demonstração 13-1	<i>A Ponte Salina Humana</i>	305
9-4		Qual É a Espécie Principal?	207	13-3	Potenciais-Padrão	306	
9-5		Equações de Composição Fracionária	209	13-4	A Equação de Nernst	308	
9-6		pH Isoelétrico e Isoiônico	210		Boxe 13-2	<i>O Valor de E° e da Diferença de Potencial da Célula Eletroquímica Não Dependem da Maneira como Escrevemos a Reação da Célula</i>	309
	Boxe 9-3	<i>Focalização Isoelétrica</i>	212		Boxe 13-3	<i>Diagramas de Latimer: Como Determinar o Valor de E° para uma Nova Meia-Reação</i>	311
10		Titulações Ácido-Base	217	13-5	A Constante de Equilíbrio e o Valor de E°	313	
		Titulação Ácido-Base de uma Proteína	217		Boxe 13-4	<i>Concentrações na Célula Eletroquímica em Operação</i>	313
10-1		Titulação de uma Base Forte com um Ácido Forte	218	13-6	Células Eletroquímicas como Sondas Químicas	315	
10-2		Titulação de Ácido Fraco com Base Forte	220	13-7	Os Bioquímicos Utilizam E°	318	
10-3		Titulação de Base Fraca com Ácido Forte	223	14	Eletrodos e Potenciometria	328	
10-4		Titulações em Sistemas Dipróticos	225		Laboratório de Química em Marte	328	
10-5		Determinação do Ponto Final com um Eletrodo de pH	228	14-1	Eletrodos de Referência	329	
	Boxe 10-1	<i>Alcalinidade e Acidez</i>	229	14-2	Eletrodos Indicadores	331	
10-6		Determinação do Ponto Final por Meio de Indicadores	231		Demonstração 14-1	<i>Potenciometria com uma Reação Oscilante</i>	333
	Boxe 10-2	<i>Qual É o Significado de um pH Negativo?</i>	233	14-3	O que É um Potencial de Junção?	334	
	Demonstração 10-1	<i>Indicadores e a Acidez do CO_2</i>	234	14-4	Como Funcionam os Eletrodos Íon-Seletivos	334	
10-7		Notas Práticas	236	14-5	Medida do pH com um Eletrodo de Vidro	337	
10-8		Análise de Nitrogênio pelo Método de Kjeldahl	236		Boxe 14-1	<i>Erros Sistemáticos na Medida do pH da Água de Chuva: O Efeito do Potencial de Junção</i>	342
	Boxe 10-3	<i>Análise de Nitrogênio pelo Método de Kjeldahl: A Química por Trás da Manchete</i>	237	14-6	Eletrodos Íon-Seletivos	344	
10-9		O Efeito Nivelador	238		Boxe 14-2	<i>Medida do Coeficiente de Seletividade para um Eletrodo Íon-Seletivo</i>	345
10-10		Cálculo de Curvas de Titulação por Meio de Planilhas Eletrônicas	239		Boxe 14-3	<i>Como o Perclorato Foi Descoberto em Marte?</i>	349
11		Titulações com EDTA	250	14-7	Usando Eletrodos Íon-Seletivos	351	
		Canais Iônicos em Membranas Celulares	250	14-8	Sensores Químicos de Estado Sólido	353	
11-1		Complexos Metal-Quelato	251				
	Boxe 11-1	<i>A Terapia de Quelação e a Talassemia</i>	252				

15	Titulações Redox	362			
	Análise Química de Supercondutores de Alta Temperatura	362			
15-1	Forma de uma Curva de Titulação Redox	363			
	<i>Boxe 15-1 Muitas Reações Redox São Reações de Transferência de Átomos</i>	364			
	<i>Demonstração 15-1 Titulação Potenciométrica do Fe^{2+} com MnO_4^-</i>	367			
15-2	Determinação do Ponto Final	367			
15-3	Ajuste do Estado de Oxidação do Analito	369			
15-4	Oxidação com o Permanganato de Potássio	371			
15-5	Oxidação com Ce^{4+}	373			
15-6	Oxidação com Dicromato de Potássio	373			
15-7	Métodos Envolvendo Iodo	374			
	<i>Boxe 15-2 Análise de Carbono Presente no Meio Ambiente e da Demanda de Oxigênio</i>	375			
	<i>Boxe 15-3 Análise Iodométrica de Supercondutores de Alta Temperatura</i>	376			
16	Técnicas Eletroanalíticas	384			
	Quão Doce Ele É!	384			
16-1	Fundamentos da Eletrólise	385			
	<i>Demonstração 16-1 Escrita Eletroquímica</i>	386			
16-2	Análises Eletrogravimétricas	390			
16-3	Coulometria	392			
16-4	Amperometria	394			
	<i>Boxe 16-1 Eletrodo de Clark para Oxigênio</i>	395			
	<i>Boxe 16-2 O que É um "Nariz Eletrônico"?</i>	396			
16-5	Voltametria	400			
	<i>Boxe 16-3 A Dupla Camada Elétrica</i>	403			
16-6	Titulação de H_2O pelo Método de Karl Fischer	409			
17	Fundamentos de Espectrofotometria	419			
	O Buraco na Camada de Ozônio	419			
17-1	Propriedades da Luz	420			
17-2	Absorção de Luz	421			
	<i>Boxe 17-1 Por que Existe uma Relação Logarítmica entre a Transmitância e a Concentração?</i>	423			
	<i>Demonstração 17-1 Espectros de Absorção</i>	424			
17-3	Medindo a Absorbância	425			
17-4	A Lei de Beer na Análise Química	427			
17-5	Titulações Espectrofotométricas	430			
17-6	O que Acontece Quando uma Molécula Absorve Luz?	431			
	<i>Boxe 17-2 A Fluorescência ao Nosso Redor</i>	434			
17-7	Luminescência	435			
	<i>Boxe 17-3 Espalhamentos de Rayleigh e de Raman</i>	438			
18	Aplicações da Espectrofotometria	447			
	Biossensores de Transferência de Energia de Ressonância de Fluorescência	447			
18-1	Análise de uma Mistura	447			
18-2	Determinação do Valor de uma Constante de Equilíbrio: O Diagrama de Scatchard	453			
18-3	O Método da Variação Contínua	454			
18-4	Análise por Injeção de Fluxo e Injeção Sequencial	456			
18-5	Testes Imunológicos e Aptâmeros	460			
18-6	Sensores Baseados no Desaparecimento da Luminescência	462			
	<i>Boxe 18-1 Conversão de Luz em Eletricidade</i>	464			
	<i>Boxe 18-2 Interconversão de Energia</i>	466			
19	Espectrofotômetros	476			
	Espectroscopia de Decaimento em Cavidade: Você Tem Úlcera?	476			
19-1	Lâmpadas e Lasers: Fontes de Radiação	477			
	<i>Boxe 19-1 Radiação de Corpo Negro e o Efeito Estufa</i>	480			
19-2	Monocromadores	480			
19-3	Detectores	486			
	<i>Boxe 19-2 O Fotorreceptor Mais Importante</i>	488			
	<i>Boxe 19-3 Medida de CO_2 em Mauna Loa por Absorção Não Dispersiva de Infravermelho</i>	492			
19-4	Sensores Ópticos	492			
19-5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	499			
19-6	Lidando com o Ruído	505			
20	Espectroscopia Atômica	512			
	Um Quebra-Cabeça em Antropologia	512			
20-1	Uma Visão Geral	513			
20-2	Atomização: Chamas, Fornos e Plasmas	515			
	<i>Boxe 20-1 Análise de Mercúrio por Fluorescência Atômica em Amostras Vaporizadas a Frio</i>	515			
20-3	Como a Temperatura Afeta a Espectroscopia Atômica	521			
20-4	Instrumentação	522			
20-5	Interferência	527			
20-6	Plasma Acoplado Indutivamente-Espectrometria de Massa (ICP-MS)	530			
	<i>Boxe 20-2 GEOTRACOS</i>	533			
21	Espectrometria de Massa	538			
	Electrospray de Gotículas	538			
21-1	O que É a Espectrometria de Massa?	538			
	<i>Boxe 21-1 Massa Molecular e Massa Nominal</i>	540			
	<i>Boxe 21-2 Como Íons de Massas Diferentes São Separados por um Campo Magnético</i>	540			
21-2	Oh, Espectro de Massa, Fale Comigo!	543			
	<i>Boxe 21-3 Espectrometria de Massa por Razão Isotópica</i>	546			
21-3	Tipos de Espectrômetros de Massa	549			
21-4	Cromatografia-Espectrometria de Massa	556			
	<i>Boxe 21-4 Ionização por Dessorção a Laser com Auxílio de Matriz</i>	565			
21-5	Amostragem ao Ar Livre para Espectrometria de Massa	567			
22	Introdução às Separações Analíticas	576			
	Determinação de Vazamentos de Silicone em Implantes Mamários	576			
22-1	Extração por Solvente	577			
	<i>Demonstração 22-1 Extração com Ditizona</i>	580			
	<i>Boxe 22-1 Éteres de Coroa e Agentes de Transferência de Fase</i>	581			

22-2	O que É Cromatografia?	582
22-3	A Cromatografia sob o Ponto de Vista de um Bombeiro Hidráulico	584
22-4	Eficiência de Separação	588
22-5	Por que as Bandas Alargam	593
	Boxe 22-2 Descrição Microscópica da Cromatografia	598

23 Cromatografia a Gás 605

	De que se Alimentavam os Homens no Ano 1000?	605
23-1	O Processo de Separação na Cromatografia a Gás	606
	Boxe 23-1 Fases Quirais para Separação de Isômeros Ópticos	610
23-2	Injeção da Amostra	616
	Boxe 23-2 Coluna Cromatográfica em um Chip	617
23-3	Detectores	620
23-4	Preparo da Amostra	626
23-5	Desenvolvimento de Métodos em Cromatografia a Gás	628

24 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência 637

	Paleotermometria: Como Determinar a Série Histórica das Temperaturas do Oceano	637
24-1	O Processo Cromatográfico	638
	Boxe 24-1 Colunas de Sílica com Estrutura Monolítica	643
	Boxe 24-2 Estrutura da Interface Solvente-Fase Estacionária	646
	Boxe 24-3 Tecnologia "Verde": Cromatografia de Fluido Supercrítico	648
24-2	A Injeção e a Detecção na CLAE	653
24-3	Desenvolvimento de Métodos para Separações em Fase Reversa	660
24-4	Separações com Gradiente	666
	Boxe 24-4 Escolhendo as Condições do Gradiente e a Escala do Gradiente	668
24-5	Use um Computador!	669

25 Métodos Cromatográficos e Eletroforese Capilar 678

	Eletrocromatografia Capilar	678
25-1	Cromatografia de Troca Iônica	679
25-2	Cromatografia Iônica	686
	Boxe 25-1 Surfactantes e Micelas	689
25-3	Cromatografia de Exclusão Molecular	691
25-4	Cromatografia de Afinidade	694
	Boxe 25-2 Impressão de Moléculas	694
25-5	Cromatografia de Interação Hidrofóbica	695
25-6	Fundamentos da Eletroforese Capilar	695
25-7	Usando Eletroforese Capilar	702
25-8	Laboratório em um Chip: Testando a Química do Cérebro	711

26 Análise Gravimétrica, Titulações de Precipitação e Análise por Combustão 719

	A Escala de Tempo Geológica e a Análise Gravimétrica	719
--	--	-----

26-1	Exemplos de Análise Gravimétrica	720
26-2	Precipitação	722
	Demonstração 26-1 Coloides e Diálise	723
26-3	Exemplos de Cálculos Gravimétricos	726
26-4	Análise por Combustão	729
26-5	Curvas de Titulação por Precipitação	732
26-6	Titulação de uma Mistura	736
26-7	Cálculo das Curvas de Titulação Usando uma Planilha Eletrônica	738
26-8	Detecção do Ponto Final	739
	Demonstração 26-2 Titulação de Fajans	740

27 Preparo de Amostras 747

	Consumo de Cocaína? Pergunte ao Rio	747
27-1	Estatísticas de Amostragem	749
27-2	Dissolvendo Amostras para Análise	753
27-3	Técnicas de Preparação da Amostra	759

Notas e Referências 770

Glossário 794

Apêndices 818

Apêndice A	Logaritmos e Expoentes	818
Apêndice B	Gráficos de Retas	819
Apêndice C	Propagação da Incerteza	820
Apêndice D	Números de Oxidação e Balanceamento de Equações Redox	822
Apêndice E	Normalidade	825
Apêndice F	Produtos de Solubilidade	826
Apêndice G	Constantes de Dissociação Ácidas	828
Apêndice H	Potenciais-Padrão de Redução	837
Apêndice I	Constantes de Formação	846
Apêndice J	Logaritmo da Constante de Formação para a Reação $M(aq) + L(aq) \rightleftharpoons 1 ML(aq)$	849
Apêndice K	Padrões Analíticos	850

Soluções dos Exercícios 852

Respostas dos Problemas 883

Índice 893

Experimentos

Os Experimentos são encontrados na internet no endereço www.ltceditora.com.br

0. Química Analítica Verde
1. Calibração da Vidraria Volumétrica
2. Determinação Gravimétrica de Cálcio como $CaC_2O_4 \cdot H_2O$
3. Determinação Gravimétrica de Ferro como Fe_2O_3
4. Avaliação Estatística de Indicadores Ácido-Base
5. Preparação de Ácidos e Bases Padrão
6. Empregando um Eletrodo de pH em uma Titulação Ácido-Base

7.	Análise de uma Mistura de Carbonato e Bicarbonato
8.	Análise de uma Curva de Titulação Ácido-Base: Gráfico de Gran
9.	Ajuste de uma Curva de Titulação com o SOLVER do Excel
10.	Análise de Nitrogênio pelo Método Kjeldahl
11.	Titulação com EDTA de Ca^{2+} e Mg^{2+} em Águas Naturais
12.	Síntese e Análise de Decavanadato de Amônio
13.	Titulação Iodimétrica de Vitamina C
14.	Preparação e Análise Iodométrica de Supercondutor de Alta Temperatura
15.	Titulação Potenciométrica de Haletos com Ag^+
16.	Análise Eletrogravimétrica de Cobre
17.	Medida Polarográfica de uma Constante de Equilíbrio
18.	Titulação Coulométrica de Ciclo-Hexeno com Bromo
19.	Determinação Espectrofotométrica de Ferro em Tabletes de Vitamina
20.	Medida Espectrofotométrica em Microescala de Ferro em Alimentos pelo Método da Adição-Padrão
21.	Medição Espectrofotométrica de uma Constante de Equilíbrio
22.	Análise Espectrofotométrica de uma Mistura: Cafeína e Ácido Benzoico em um Refrigerante
23.	Padronização de Mn^{2+} por Titulação com EDTA
24.	Medindo Manganês em Aço por Espectrofotometria com Adição-Padrão
25.	Medindo Manganês em Aço por Absorção Atômica Usando uma Curva de Calibração
26.	Propriedades de uma Resina de Troca Iônica
27.	Análise de Enxofre em Carvão por Cromatografia de Íons
28.	Análise de Monóxido de Carbono na Descarga de Automóveis por Cromatografia a Gás
29.	Análise de Aminoácidos por Eletroforese Capilar
30.	A Composição do DNA por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
31.	Análise de Comprimidos Analgésicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
32.	Análise de Ânions em Água Potável por Eletroforese Capilar
33.	Química Verde: Extração por Dióxido de Carbono Líquido de Óleo de Casca de Limão

Tópicos de Planilha Eletrônica

2-10	Introdução ao Excel® da Microsoft	46
2-11	Fazendo Gráficos com o Excel	48
Problema 3-8	Controlando a aparência de um gráfico em Excel	69
4-1	Média, desvio-padrão	74
4-1	Área sob uma curva gaussiana (DIST.NORM)	75
4-3	Distribuição t (DISTT)	85
Tabela 4-4	Distribuição F (INVF)	85
4-5	Teste t	86
4-7	Equação de uma reta (INCLINAÇÃO e INTERSEÇÃO)	89
4-7	Equação de uma reta (PROJ.LIN)	91
4-9	Uma planilha para o método dos mínimos quadrados	94
4-9	Barras de erro a um gráfico	95
5-2	Quadrado do coeficiente de correlação, R^2 (PROJ.LIN)	108
5-5	Regressão linear múltipla e planejamento experimental (PROJ.LIN)	117
Problema 5-15	Usando LINHA DE TENDÊNCIA	121
7-5	Resolvendo equações no Excel com a ferramenta ATINGIR META	166
Problema 7-29	Uso de referência circular no Excel	170
8-5	ATINGIR META do Excel e nomear células	191
10-10	Curvas de titulação ácido-base	239
11-4	Titulações com EDTA	260
Problema 11-19	Agentes de complexação auxiliar em titulações com EDTA	272
Problema 11-21	Formação de complexo	272
12-1	Usando a ferramenta SOLVER do Excel	277
12-2	Obtenção de coeficientes de atividade com a equação de Davies	278
12-4	Ajuste de curvas não lineares por mínimos quadrados	290
12-4	Uso da ferramenta SOLVER do Excel para mais de uma incógnita	291
18-1	Resolução simultânea de equações com a ferramenta SOLVER do Excel	447
18-1	Resolução simultânea de equações por inversão de matriz	451
Problema 23-30	Função de distribuição binomial para padrões Isotópicos (DISTRBINOM)	636
24-5	Simulação computacional de um cromatograma	669
26-7	Curvas de titulação por precipitação	738



Samuel, o neto de Daniel, descobre que a tabela periódica pode levar você a grandes lugares.

Objetivos Deste Livro

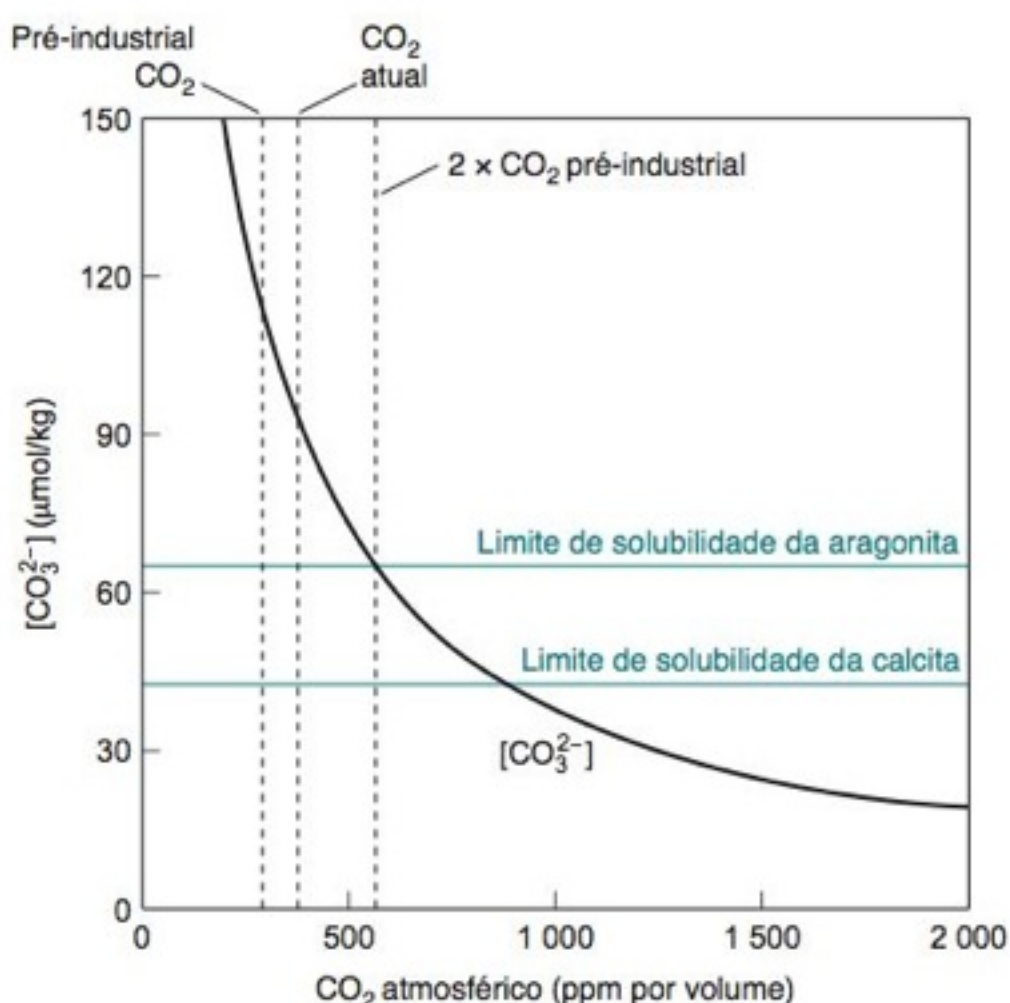
Meus objetivos são fornecer uma compreensão física consistente dos princípios da química analítica e mostrar como esses princípios são aplicados na química e em disciplinas correlatas – especialmente nas ciências da vida e do meio ambiente. Tentei apresentar o assunto de forma rigorosa, legível e interessante, que atraia os estudantes, quer tenham eles um interesse principal em química ou não. Pretendo que o material seja claro o suficiente para estudantes de outras áreas que não a química, embora contenha a profundidade necessária para os graduandos avançados em química. Este livro se originou de um curso introdutório de química analítica que ministrei para estudantes iniciantes na University of California em Davis, e de um curso para estudantes do terceiro ano de química no Franklin and Marshall College em Lancaster, na Pensilvânia.

O que Há de Novo?

Uma mudança significativa a ser percebida pelos professores nesta edição foi a exclusão do antigo Capítulo 7 das edições anteriores sobre titulações. Todavia, seu conteúdo foi distribuído pelos demais capítulos. Meu objetivo foi remover as titulações de precipitação do caminho crítico de ensino. As titulações de precipitação tiveram sua importância reduzida e não apareceram nas duas últimas versões da prova elaborada pela American Chemical Society sobre análise quantitativa.* A introdução às titulações começa no Capítulo 1. A análise de Kjeldahl está agrupada junto com as titulações ácido-base no Capítulo 10. As titulações espectrofotométricas aparecem no Capítulo 17, junto com a espectrofotometria. A eficiência no projeto experimental titulométrico está agora junto com a garantia de qualidade no Capítulo 5. As titulações de precipitação aparecem com a análise gravimétrica no Capítulo 26. A análise gravimétrica e as titulações de precipitação permanecem como tópicos independentes que podem ser cobertos em qualquer parte do curso.

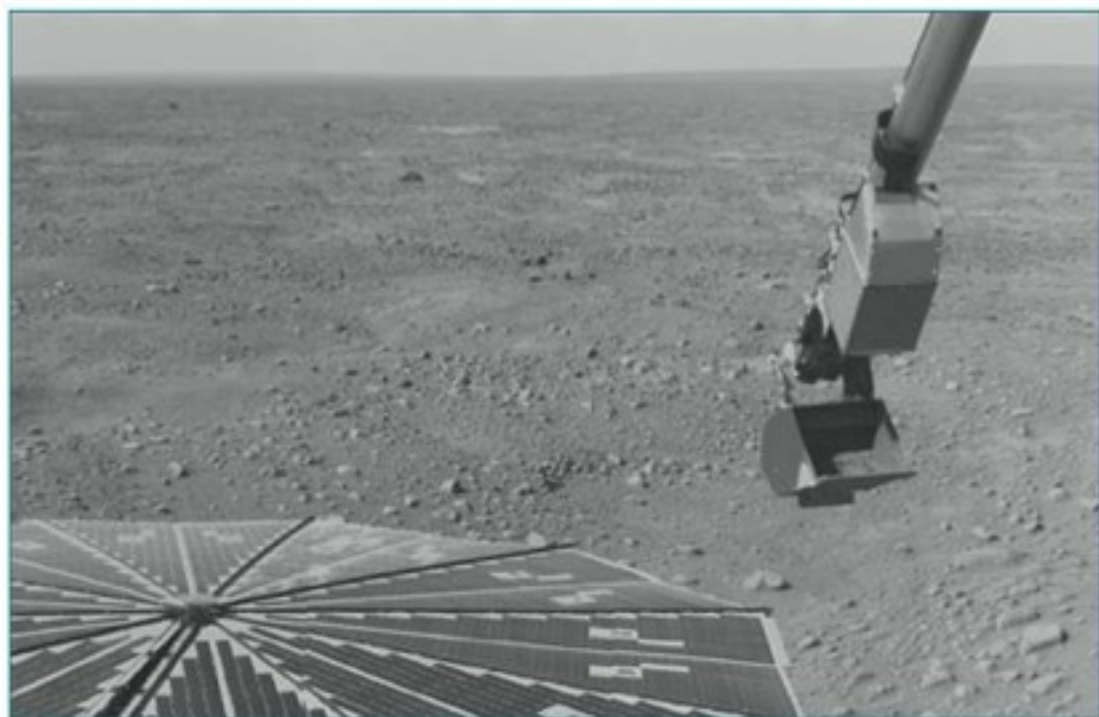
Um novo aspecto desta edição é uma pequena questão, “Teste a Você Mesmo”, ao final de cada exemplo resolvido. Se você entender o exemplo resolvido será capaz de responder à questão do Teste a Você Mesmo. Compare sua resposta com a minha para ver se concordamos.

O Capítulo 0 começa com uma descrição biográfica das medições de Charles David Keeling sobre o dióxido de carbono na atmosfera. Seus resultados foram descritos como “o conjunto de dados sobre o meio ambiente mais importante do século XX”. Os boxes nos Capítulos 3 e 19 detalham as técnicas manométricas e espectrométricas precisas de Keeling. O Boxe 9-1 discute a acidificação dos oceanos pelo dióxido de carbono atmosférico.



Efeito do aumento do CO₂ na atmosfera sobre a capacidade dos organismos marinhos em produzirem conchas e esqueletos de carbonato de cálcio (Boxe 9-1).

* P. R. Griffiths, “Whither ‘Quant’? An Examination of the Curriculum and Testing Methods for Quantitative Analysis Courses Taught in Universities and Colleges in the Western USA,” *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, 391, 875.



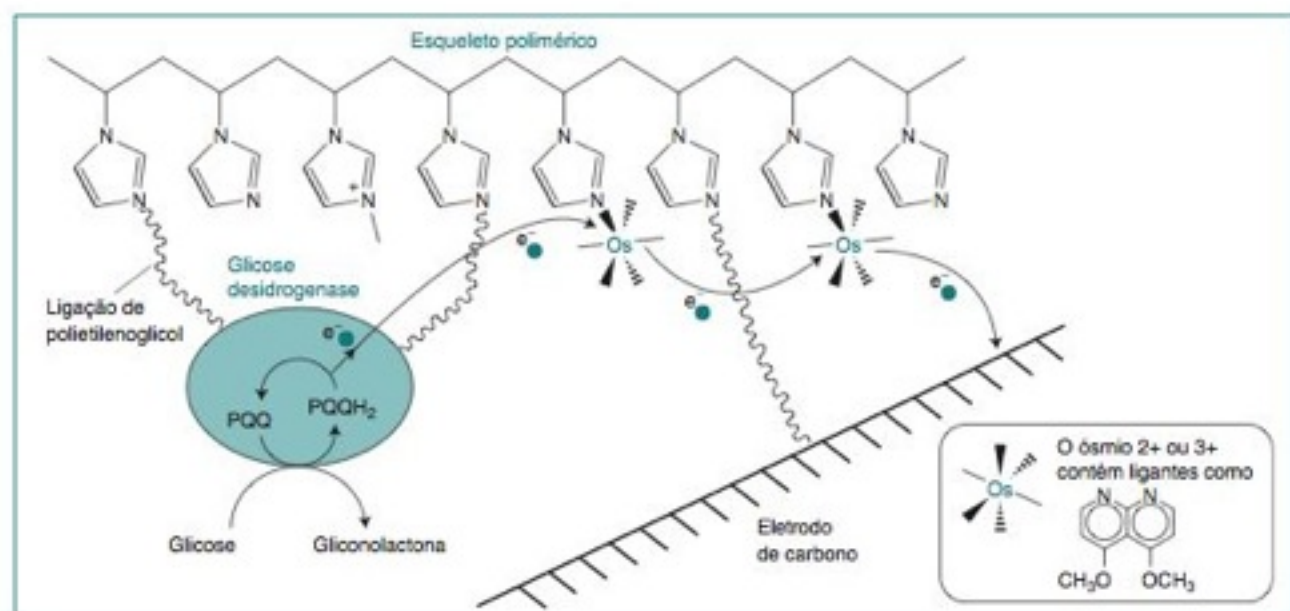
A sonda espacial *Phoenix Mars Lander* descobriu perclorato no solo marciano através de eletrodos íon-seletivos (Capítulo 14).

Novas aplicações descritas nos boxes incluem medições bioquímicas com um nanoeletródo (Capítulo 1), a microbalança de cristal de quartzo no diagnóstico médico (Capítulo 2), um estudo de caso de erro sistemático (Capítulo 3), a escolha da hipótese nula em epidemiologia (Capítulo 4), um exemplo de focalização isoelétrica em um laboratório em um chip (Capítulo 9), a análise de nitrogênio de Kjeldahl nas manchetes (Capítulo 10), as baterias de íon lítio (Capítulo 13), a medida do coeficiente de seletividade de eletrodos íon-seletivos (Capítulo 14), como o perclorato foi descoberto em Marte (Capítulo 14), uma descrição atualizada do eletrodo de oxigênio de Clark (Capítulo 16), o espalhamento Rayleigh e Raman (Capítulo 17), a interconversão espectroscópica (Capítulo 18), os elementos de traço nos oceanos (Capítulo 20), agentes de transferência de fase (Capítulo 22), cromatografia a gás em um chip (Capítulo 23), paleotermometria (Capítulo 24), a estrutura de uma inter-

face com o solvente ligado a uma fase (Capítulo 24) e a medição do uso de drogas ilícitas pela análise da água fluvial (Capítulo 27).

As instruções para o uso de planilhas foram atualizadas para o Excel 2007, embora as instruções para as versões anteriores do Excel tenham sido mantidas. Uma nova seção no Capítulo 2 descreve como funcionam as balanças eletrônicas. Distribuições de incerteza retangulares e triangulares para erros sistemáticos são apresentadas no Capítulo 3. O Capítulo 4 inclui uma discussão do desvio-padrão das médias e das “caudas” nas distribuições de probabilidade. O teste de Grubbs substituiu o teste Q de Dixon para valores dispersos no Capítulo 4. A informação sobre limites é ilustrada com a análise das gorduras *trans* em alimentos no Capítulo 5. Uma discussão elementar do tratamento sistemático do equilíbrio no Capítulo 7 é ampliada com uma discussão da química ácido-base da amônia. O Capítu-

lo 8 e o apêndice incluem agora o pK_a para ácidos em uma força iônica de 0,1 M além de uma força iônica nula. A discussão dos coeficientes de seletividade foi ampliada no Capítulo 14, e é apresentado o eletrodo de pH de óxido de irídio. “Instalações elétricas” de enzimas e mediadores para o monitoramento coulométrico da glicose do sangue são descritos no Capítulo 16. A voltametria no Capítulo 16 inclui agora uma montagem de uma matriz de microeletrodo para medições biológicas. Há uma seção completamente nova de análise por injeção de fluxo e injeção sequencial no Capítulo 18, e essas técnicas aparecem novamente em exemplos posteriores. O Capítulo 19 sobre espectrofotômetros foi bastante atualizado. A fragmentação induzida por laser e as células para a

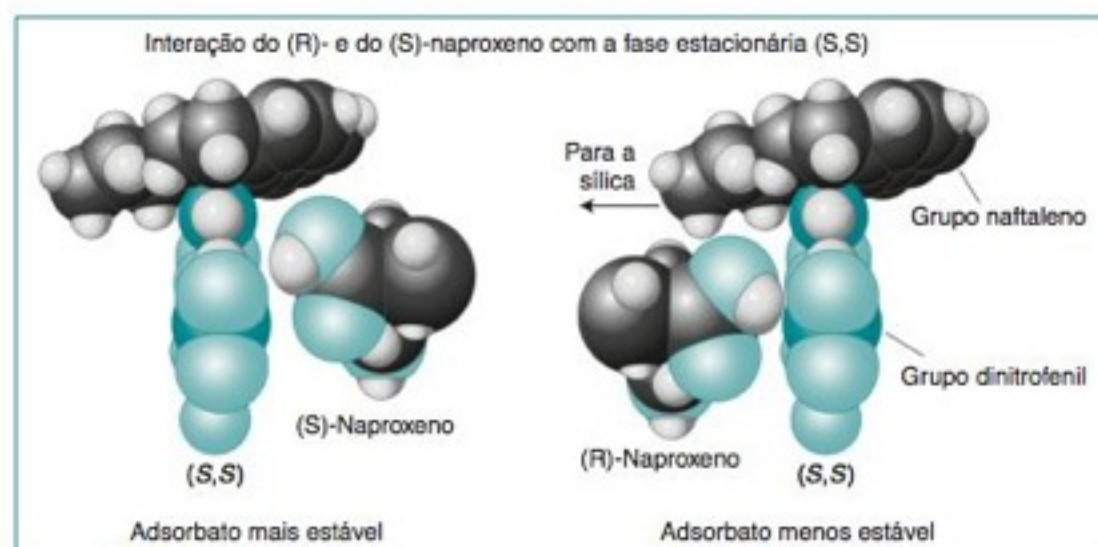


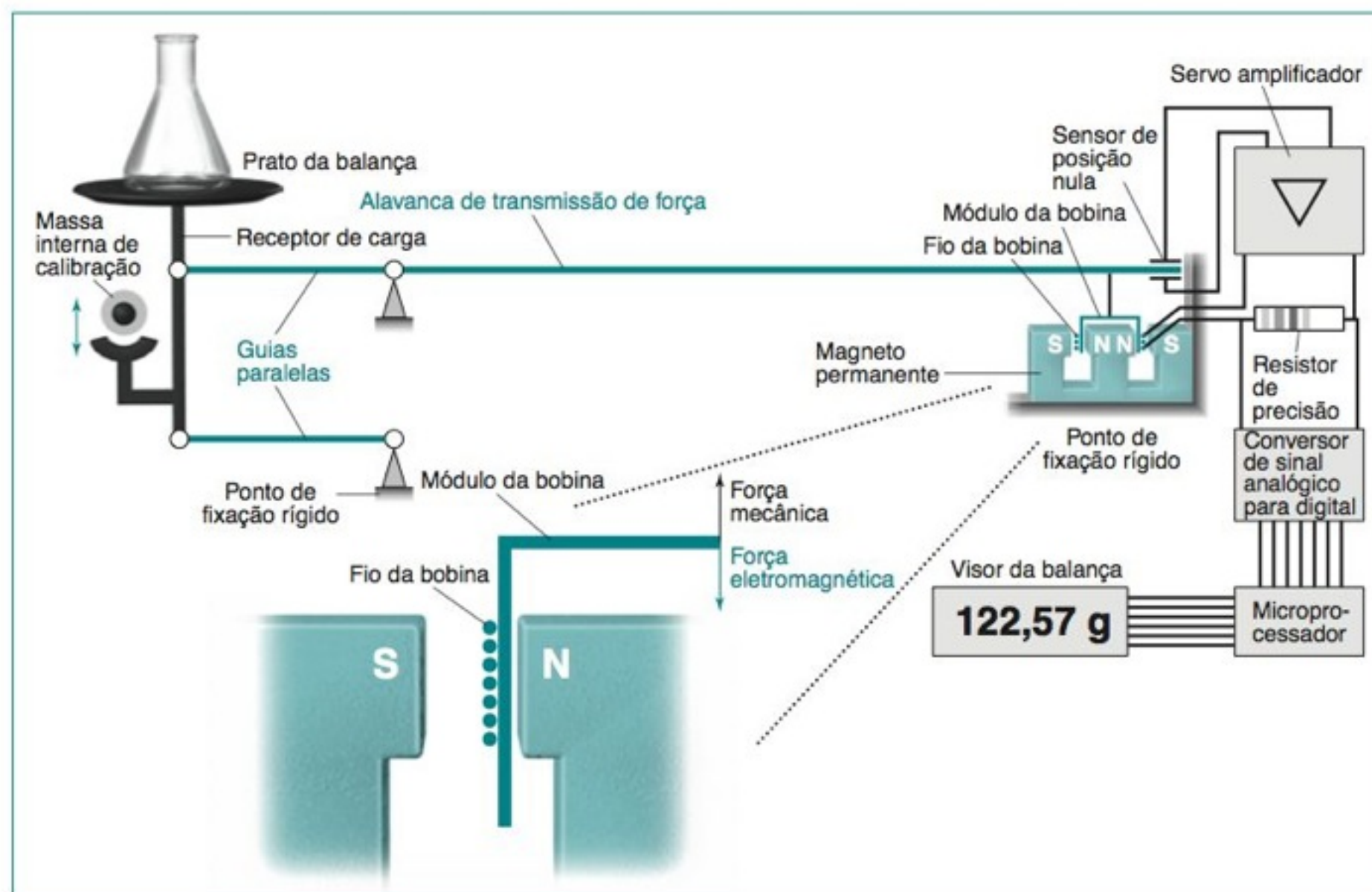
“Instalações elétricas” de enzimas descritas na Seção 16-4 são primordiais no monitoramento sensível da glicose no sangue de uma pessoa.

dinâmica de reações na espectroscopia atômica são apresentadas no Capítulo 20. A espectrometria de massa no Capítulo 21 inclui agora o aprisionamento linear de íons, o orbitrap, a dissociação por transferência de elétrons para o sequenciamento de proteínas e os métodos de amostragem ao ar livre.

Numerosas atualizações em cromatografia são encontradas ao longo dos Capítulos 22 a 25. Sorção sob agitação foi acrescentada à preparação de amostras no Capítulo 23. Fases estacionárias embutidas em grupos polares, cromatografia de interação hidrofílica e o detector de aerossol carregado foram acrescentados no Capítulo 24. Há uma discussão sobre o modelo linear solvente-força em cromatografia líquida e uma nova seção que ensina como usar uma planilha para prever o efeito da composição do solvente na eluição isocrática.

A fase estacionária quiral separa os enantiômeros da droga naproxeno por cromatografia líquida de alta eficiência (Figura 24-10).





Há uma nova discussão da operação de uma balança eletrônica no Capítulo 2, Ferramentas do Ofício.

O Capítulo 25 descreve a cromatografia de interação hidrofóbica para a troca iônica e para a purificação de proteínas, analisando a contaminação da heparina por eletroforese, o controle da carga das paredes na eletroforese, uma atualização no sequenciamento de proteínas do DNA na eletroforese e a microdiálise/eletroforese de neurotransmissores em um laboratório dentro de um chip. Dados sobre a precisão e exatidão de uma análise de combustão estão incluídos no Capítulo 26. Uma placa com 96 poços para a preparação da amostra para a extração em fase sólida foi acrescentada no Capítulo 27.

Aplicações

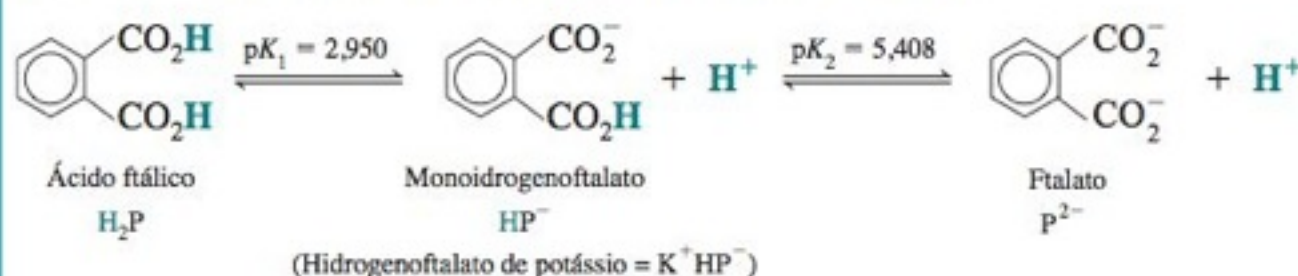
Uma premissa básica deste livro é introduzir e ilustrar tópicos com exemplos concretos e interessantes. Além de seu valor pedagógico, as Aberturas de Capítulo, Boxes, Demonstrações e Pranchas Coloridas pretendem ajudar a aliviar a carga de um assunto muito denso. Espero que você ache essas particularidades interessantes e informativas. As **Aberturas dos Capítulos** mostram a relevância da química analítica para o mundo real e para outras disciplinas da ciência. Eu não posso ir à sua sala de aula para apresentar as **Demonstrações em Química**, mas posso dizer quais são as minhas preferidas e mostrar fotos coloridas de como elas parecem. As **Pranchas Coloridas** estão localizadas no início do livro. Os **Boxes** discutem tópicos interessantes relacionados com o que você está estudando e ampliam pontos no texto.

Resolução de Problemas

Ninguém pode aprender por você. As duas maneiras mais importantes de trabalhar este curso são resolver problemas e ganhar experiência no laboratório. Os **Exemplos Resolvidos** são uma ferramenta pedagógica fundamental projetada para ensinar como resolver problemas e para ilustrar como aplicar o que você acabou de ler. Cada exemplo resolvido termina com um **Teste a Você Mesmo**, para aplicar o que você aprendeu no exemplo. **Exercícios** são um conjunto mínimo de problemas que aplicam a maior parte dos conceitos de cada capítulo. Por favor, faça um grande esforço para resolver um Exercício antes de consultar a solução ao final do livro. Os **Problemas** ao final dos capítulos cobrem o conteúdo do livro. As **Respostas curtas** dos exercícios numéricos estão no final do livro.

EXEMPLO pH da Forma Intermediária de um Ácido Diprótico

O hidrogenoftalato de potássio, KHP, é um sal formado pela neutralização parcial do ácido ftálico. Calcule o pH das soluções 0,10 M e 0,010 M de KHP.



Solução Usando a Equação 9-12, estima-se o pH do hidrogenoftalato de potássio em $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 4,18$, independentemente da concentração. Com a Equação 9-11, calculamos pH = 4,18 para a solução de K^+HP^- 0,10 M e pH = 4,20 para a solução de K^+HP^- 0,010 M.

Teste a Você Mesmo Encontre o pH de uma solução 0,002 M de K^+HP^- por meio da Equação 9-11. (**Resposta:** 4,28)

	A	B	C	D
1	Solubilidade do $Mg(OH)_2$			
2				
3	$K_{ps} =$		$[OH^-]_{proposto} =$	$[OH^-]^3 / (2 + K_1[OH^-]) =$
4	7,1E-12		0,0002459	7,1000E-12
5	$K_1 =$			
6	3,8E+02		$[Mg^{2+}] =$	$[MgOH^+] =$
7			0,0001174	0,0000110
8				
9	$D4 = C4^3 / (2 + A6 * C4)$			
10	$C7 = A4 / C4^2$			
11	$D8 = A6 * C7 * C4$			

Atingir Meta

Definir célula:

D4

Para valor:

7.1E-12

Alternando célula:

C4

OK

Cancelar

Planilhas são introduzidas como uma importante ferramenta para resolução de problemas.

As **Planilhas** são ferramentas indispensáveis na ciência e na engenharia. Você pode ler este livro sem utilizá-las, porém jamais vai se arrepender de ter gastado um pouco de tempo para aprender a usá-las. O texto explica como utilizar planilhas e alguns problemas pedem para você aplicá-las. Se você está acostumado a usá-las poderá fazê-lo mesmo quando um problema não pedir. Alguns aspectos importantes do Microsoft Excel são descritos quando necessário. Esses aspectos incluem a confecção de gráficos nos Capítulos 2 e 4, funções e regressão estatística no Capítulo 4, regressão múltipla para o desenvolvimento experimental no Capítulo 5, resolução de equações com o Atingir Meta nos Capítulos 7, 8 e 12, o Solver nos Capítulos 12 e 18 e as operações matriciais no Capítulo 18.

Outros Recursos Deste Livro

Termos Importantes O vocabulário essencial, marcado em **negrito** no texto, é apresentado ao fim de cada capítulo. Termos que não são familiares, ou que são novos, estão em *itálico* no texto, mas não são listados ao final do capítulo.

Glossário Todos os termos do vocabulário em negrito e muitos dos termos em *itálico* são definidos no glossário.

Apêndices Tabelas de produtos de solubilidade, constantes de dissociação de ácidos, potenciais redox e constantes de formação aparecem ao final do livro. Você também encontrará discussões sobre logaritmos e expoentes, equações da reta, propagação de erros, balanceamento de equações redox, normalidade e padrões analíticos.

Notas e Referências Citações nos capítulos aparecem ao final do livro.

A Equipe

Um livro dessa extensão e complexidade é um trabalho de muitas pessoas. Jodi Simpson – o mais imaginativo e meticuloso preparador de originais – leu cada palavra com uma visão crítica e aprimorou a exposição de inúmeras formas. Na W. H. Freeman and Company, Jessica Fiorillo deu assistência global e foi particularmente útil em coletar opiniões dos professores. Mary Louise Byrd acompanhou o manuscrito ao longo da produção com sua varinha mágica. Kristina Treadway conduziu o processo de produção do livro e Anthony Petrites coordenou a revisão de cada capítulo. Ted Sczcepanski localizou para o livro diversas fotos difíceis de serem encontradas. Katalin Newman, de Aptara, fez um trabalho primoroso de revisão de redação.

Na Scripps Institution of Oceanography, Raph Keeling, Peter Guenther, David Moss, Lynne Merchant e Alane Bollenbacher compartilharam seus conhecimentos sobre medições do CO_2 atmosférico e graciosamente deram acesso às fotos da família de Keeling. Estou especialmente encantado de ter tido o suporte de Louise Keeling sobre minha história a respeito de seu marido, Charles David Keeling. Esse conteúdo abre o livro no Capítulo 0. Sam Kounaves da Tufts University dedicou um dia a me contar sobre o Laboratório de Química da sonda espacial *Phoenix Mars Lander*, que é apresentado no Capítulo 14. Jarda Ruzika da University of Washington chamou minha atenção sobre a importância da injeção de fluxo e injeção sequencial, fornecendo um excelente manual, e reviu minha descrição desses tópicos nos Capítulos 18 e 19. David Sparkman da University of the Pacific fez comentários detalhados e sugestões para o Capítulo 21 sobre espectrometria de massa. Joerg Barankewitz da Sartorius AG forneceu informações e gráficos das balanças que você encontra no Capítulo 2.

As soluções dos problemas e exercícios foram checadas por duas estudantes maravilhosamente cuidadosas, Cassandra Churchill e Linda Lait, da University of Lethbridge, no Canadá. Eric Erickson e Greg Ostrom forneceram informações e discussões úteis no Michelson Lab.

Minha esposa, Sally, trabalhou em todos os aspectos de cada edição deste livro e do Manual de Soluções. Ela contribuiu muito para que a clareza e a precisão fossem atingidas.

Encerrando

O livro é dedicado aos estudantes que o usam, que eventualmente sorriem quando o leem, que obtêm nova compreensão e que encontram satisfação após árdua dedicação na resolução de um problema. Serei bem-sucedido se este livro ajudá-lo a desenvolver um pensamento crítico e independente que permita aplicá-lo a novos problemas. Tenho real apreço por seus comentários, críticas, sugestões e correções. Por favor, escreva para mim na Chemistry Division (Mail Stop 6303), Research Department, Michelson Laboratory, China Lake CA 93555.

Agradecimentos

Sou grato a muitas pessoas que fizeram perguntas e deram sugestões e novas informações para esta edição. Elas incluem Robert Weinberger (*CE Technologies*), Toni Betts (*Kutztown University*), Paul Rosenberg (*Rochester Institute of Technology*), Barbara Belmont (*California State University, Dominguez Hills*), David Chen (*University of British Columbia*), John Birks (*2B Technologies*), Bob Kennedy (*University of Michigan*), D. Brynn Hibbert (*University of New South Wales*), Kris Varazo (*Francis Marion University*), Chongmok Lee (*Ewha Womans University, Korea*), Michael Blades (*University of British Columbia*), D. J. Asa (*ESA, Inc.*), F. N. Castellano e T. N. Singh-Rachford (*Bowling Green State University*), J. M. Kelly e D. Ledwith (*Trinity College, University of Dublin*), Justin Ries (*University of North Carolina*), Gregory A. Cutter (*Old Dominion University*), Masoud Agah (*Virginia Tech*), Michael E. Rybak (*U.S. Centers for Disease Control and Prevention*), James Harnly (*U.S. Department of Agriculture*), Andrew Shalliker (*University of Western Sydney*), R. Graham Cooks (*Purdue University*), Alexander Makarov (*Thermo Fisher Scientific, Bremen*), Richard Mathies (*University of California, Berkeley*), A. J. Pezhathinal e R. Chan-Yu-King (*University of Science and Arts of Oklahoma*), Peter Licence (*University of Nottingham*), e Geert Van Biesen (*Memorial University of Newfoundland*).

As pessoas que revisaram partes do manuscrito da oitava edição ou que revisaram a sétima edição a fim de fazerem sugestões para a oitava edição incluem Rosemari Chinni (*Alvernia College*), Shelly Minter (*St. Louis University*), Charles Cornett (*University of Wisconsin—Platteville*), Anthony Borgerding (*St. Thomas College*), Jeremy Mitchell-Koch (*Emporia State University*), Kenneth Metz (*Boston College*), John K. Young (*Mississippi State University*), Abdul Malik (*University of Southern Florida*), Colin F. Poole (*Wayne State University*), Marcin Majda (*University of California, Berkeley*), Carlos Garcia (*University of Texas, San Antonio*), Elizabeth Binamira-Soriaga (*Texas A&M University*), Erin Gross (*Creighton University*), Dale Wood (*Bishop's University*), Xin Wen (*California State University, Los Angeles*), Benny Chan (*The College of New Jersey*), Pierre Herckes (*Arizona State University*), Daniel Bombick (*Wright State University*), Sidney Katz (*Rutgers University*), Nelly Matteva (*Florida A&M University*), Michael Johnson (*University of Kansas*), Dmitri Pappas (*Texas Tech University*), Jeremy Lessmann (*Washington State University*), Alexa Serfis (*Saint Louis University*), Stephen Wolf (*Indiana State University*), Stuart Chalk (*University of North Florida*), Barry Lavine (*Oklahoma State University*), Katherine Pettigrew (*George Mason University*), Blair Miller (*Grand Valley State University*), Nathalie Wall (*Washington State University*), Kris Varazo (*Francis Marion University*), Carrie Brennan (*Austin Peay State University*), Lisa Ponton (*Elon University*), Feng Chen (*Rider University*), Eric Ball (*Metropolitan State College of Denver*), Russ Barrows (*Metropolitan State College of Denver*), e Mary Sohn (*Florida Institute of Technology*).

Material Suplementar

Este livro conta com materiais suplementares.

O acesso é gratuito, bastando que o leitor se cadastre em
<http://gen-io.grupogen.com.br>.

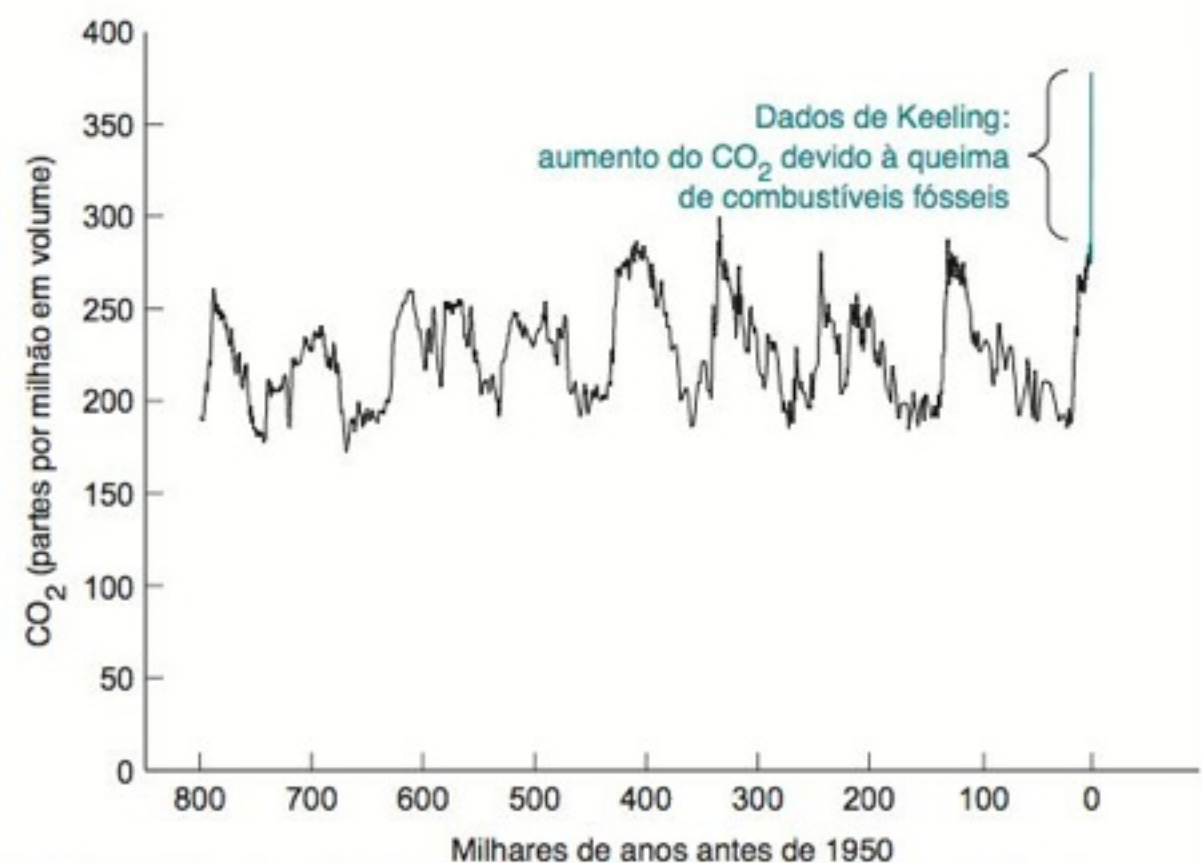


GEN-IO (GEN | Informação Online) é o repositório de material suplementar e de serviços relacionados com livros publicados pelo GEN | Grupo Editorial Nacional, o maior conglomerado brasileiro de editoras do ramo científico-técnico-profissional, composto por Guanabara Koogan, Santos, Roca, AC Farmacêutica, Forense, Método, LTC, E.P.U. e Forense Universitária.

O CONJUNTO DE DADOS AMBIENTAIS “MAIS IMPORTANTE” DO SÉCULO XX



O CO_2 atmosférico vem sendo medido desde 1958 no Observatório de Mauna Loa, localizado a 3.400 m acima do nível do mar em um vulcão no Havaí. [Forrest M. Mims III, www.forrestmims.org/Maunaloaobservatory.html, foto tirada em 2006.]



Os dados históricos de CO_2 atmosférico são obtidos a partir de análise de bolhas de ar aprisionadas no gelo perfurado na Antártida. As medidas de CO_2 atmosférico feitas por Keeling fornecem a linha vertical vista na parte direita do gráfico. [Dados para o gelo obtidos de D. Lüthi et al., *Nature*, **2008**, 453, 379. Os dados de Mauna Loa foram obtidos do portal http://scrippsco2.ucsd.edu/data/in_situ_co2/monthly_mlo.csv.]

Em 1958, Charles David Keeling iniciou uma série de medidas precisas de dióxido de carbono atmosférico que foram consideradas “o conjunto de dados ambientais individuais mais importantes obtidos no século XX”.^{*} Após meio século de observações, nota-se que a humanidade elevou a quantidade de CO_2 na atmosfera em mais de 40% em relação ao valor médio registrado nos últimos 800.000 anos. Em uma escala de tempo geológico, estamos liberando todo o carbono sequestrado no carvão e no petróleo em um breve momento, o que está levando a Terra para longe de sua condição anterior.

A linha vertical na parte superior direita do gráfico mostra o que temos feito. Essa linha continuará a sua trajetória vertical até que consumamos todos os combustíveis fósseis da Terra. As consequências serão sentidas pelas futuras gerações, começando pela nossa.

^{*} C. F. Kennel (2005), Instituto de Oceanografia de Scripps.

No último século, a humanidade mudou bruscamente a composição da atmosfera da Terra. Começaremos nosso estudo de análise química quantitativa com um relato biográfico sobre o que levou Charles David Keeling a medir o CO_2 atmosférico. Em seguida, passaremos a discutir a natureza geral do processo analítico.

0-1 Charles David Keeling e a Determinação do CO_2 Atmosférico

As notas e as referências aparecem após o último capítulo do livro.

Charles David Keeling (1928-2005, Figura 0-1) cresceu perto de Chicago, durante a Grande Depressão.¹ Seu pai, um banqueiro investidor, suscitou em Keeling um interesse em astronomia quando ele tinha cinco anos. Sua mãe despertou nele o amor pela música. Apesar de “não estar predominantemente interessado em ciência”, Keeling cursou toda a ciência disponível no ensino médio, incluindo um curso de aeronáutica no período de

FIGURA 0-1 Charles David Keeling e sua esposa, Louise, por volta de 1970. [Cortesia de Ralph Keeling, Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego.]



guerra, que lhe abriu as portas à aerodinâmica e à meteorologia. Em 1945, ele matriculou-se em um curso de verão na Illinois University antes de seu recrutamento antecipado pelo exército. Quando a II Guerra Mundial terminou, no verão daquele ano, Keeling permaneceu em Illinois, onde “rumou para a química”.

Após a graduação em 1948, o professor Malcolm Dole, da Northwestern University, que conhecera Keeling como um menino precoce, ofereceu-lhe uma bolsa de estudos em química. No segundo dia no laboratório, Dole ensinou a Keeling como fazer determinações cuidadosas com uma balança analítica. Keeling conduziu pesquisas em química de polímeros, embora ele nunca tivesse tido interesse particular em polímeros ou em química.

Uma das exigências para o estudo na pós-graduação era cursar alguma disciplina fora da área da química. Keeling observou o livro *Glacial Geology and the Pleistocene Epoch* em uma estante de um amigo. Era tão interessante que ele comprou um exemplar e o lia entre os experimentos no laboratório. Ele se imaginava “escalando montanhas enquanto media as propriedades físicas das geleiras”. Keeling completou a maior parte do currículo universitário de geologia e interrompeu duas vezes suas pesquisas para caminhar e escalar montanhas.

Em 1953, havia uma grande demanda por doutores em química de polímeros para a nova indústria de plásticos. Foram oferecidos a Keeling empregos em diversas indústrias na parte leste dos Estados Unidos, mas ele “previa problemas no futuro seguindo esse caminho”. Adquiriu conhecimento prático de geologia e apreciava as áreas livres. O professor Dole considerava uma “imprudência” perder um emprego permanente de alta remuneração por conta de um trabalho de pós-doutorado de baixa remuneração. Mesmo assim, Keeling escreveu cartas buscando um estágio de pós-doutorado como um químico “exclusivamente para os departamentos de geologia na parte continental oeste da América do Norte”. Ele se tornou o primeiro bolsista de pós-doutorado no novo Departamento de Geoquímica no laboratório de Harrison Brown, no Caltech, em Pasadena, Califórnia.

Um dia, “Brown demonstrava o poder da aplicação de princípios químicos à geologia, quando sugeriu que a quantidade de carbonato na água superficial... poderia ser estimada admitindo-se que a água estivesse em equilíbrio tanto com calcário (CaCO_3) quanto com o dióxido de carbono atmosférico”. Keeling decidiu testar essa ideia. Ele “podia adaptar equipamentos químicos para funcionarem no meio ambiente real”, e “o trabalho podia se desenrolar em áreas livres”.

Keeling construiu um sistema de vácuo para isolar o CO_2 do ar ou de água acidificada. O CO_2 no ar seco foi retido como um sólido no sistema de vácuo usando nitrogênio líquido, “que havia recentemente se tornado disponível comercialmente”. Ele construiu um manômetro para determinar o CO_2 gasoso confinando-o em um volume conhecido e a uma pressão e temperatura conhecidas (Figura 0-2 e Boxe 3-2). A determinação era precisa (reprodutível) em 0,1%, tão boa ou melhor do que outros procedimentos para determinação do CO_2 .

Keeling se preparou para um experimento de campo no Big Sur State Park. A região era rica em calcita (CaCO_3), que, presumivelmente, estaria em contato com a água subterrânea. Keeling “começou a se preocupar... com a admissão de uma concentração espe-

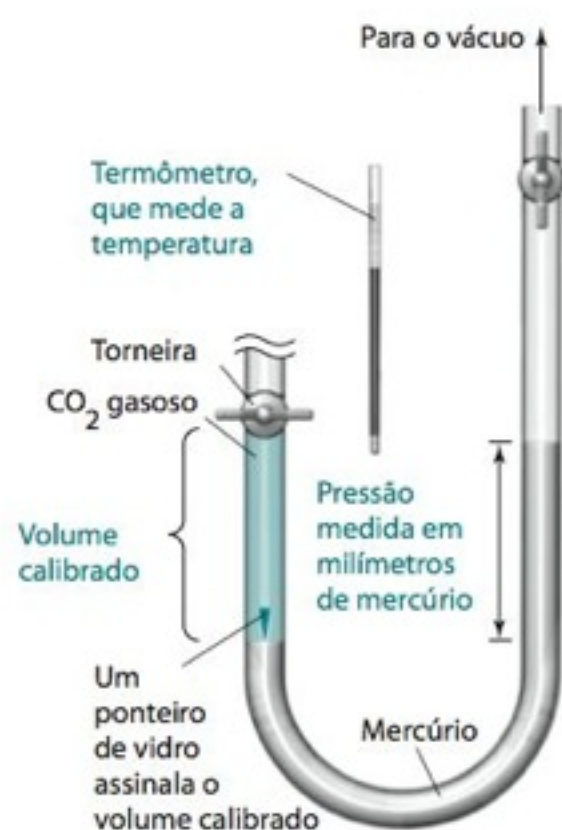


FIGURA 0-2 Um manômetro feito a partir de um tubo de vidro em U. A diferença de altura entre o mercúrio à esquerda e à direita fornece a pressão do gás em milímetros de mercúrio. O Boxe 3-2 fornece mais detalhes.

cífica de CO_2 no ar”. Essa concentração devia ser conhecida para seus experimentos. Os valores publicados variavam consideravelmente, por isso ele decidiu fazer suas próprias determinações. Ele dispunha de doze recipientes de 5 litros equipados com torneiras que poderiam suportar o vácuo. Pesou cada um dos frascos vazios e os encheu com água. A partir da massa de água contida, calculou o volume de cada frasco. Para os ensaios nos experimentos de campo, Keeling coletou amostras de ar em Pasadena. As concentrações de CO_2 variaram significativamente, aparentemente afetadas pelas emissões urbanas.

Como não estava certo de que a concentração do CO_2 no ar próximo do Oceano Pacífico em Big Sur era constante, Keeling coletou amostras de ar em intervalos de algumas horas por um dia inteiro. Ele também coletou amostras de água e trouxe tudo de volta para o laboratório, para determinar o CO_2 . Sob a sugestão do professor Sam Epstein, forneceu amostras de CO_2 para o grupo de Epstein para determinação dos isótopos de carbono e de oxigênio através do novo espectrômetro de massas de razão isotópica que eles dispunham. “Eu não esperava que os procedimentos estabelecidos nesse primeiro experimento seriam a base para boa parte da pesquisa que eu conduziria nos próximos quarenta e tantos anos”, relatou Keeling. Ao contrário da hipótese, ele descobriu que o rio e as águas subterrâneas continham mais CO_2 dissolvido do que o esperado se estivesse em equilíbrio com o ar.

A atenção de Keeling se voltou para o padrão de variação diurna que ele observou no CO_2 atmosférico. O ar no período da tarde tinha uma concentração quase constante de CO_2 igual a 310 partes por milhão (ppm) por volume de ar seco. A concentração do CO_2 à noite era maior e variável. Além disso, quanto maior a concentração de CO_2 , menor a razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Acreditava-se que a fotossíntese das plantas absorvia o CO_2 atmosférico próximo ao solo durante o dia e a respiração restauraria o CO_2 para o ar durante a noite. Entretanto, amostras coletadas durante o dia em muitas localidades tinham quase os mesmos 310 ppm de CO_2 .

Keeling encontrou uma explicação em um livro intitulado *The Climate Ground*. Todas as suas amostras haviam sido coletadas sob tempo bom, quando o calor solar induz a turbulência da tarde, que mistura o ar próximo ao solo com o ar em altitudes maiores. À noite, o ar resfria e forma uma camada estável próxima ao solo que se torna rica em CO_2 devido à respiração das plantas. Keeling descobriu que a concentração de CO_2 é próxima de 310 ppm na atmosfera livre sobre vastas regiões do hemisfério norte. Por volta de 1956, seus resultados eram consistentes o bastante para que fossem comentados com outras pessoas, incluindo o Dr. Oliver Wulf, do U.S. Weather Bureau, que estava trabalhando no Caltech.

Wulf passou os resultados de Keeling para Harry Wexler, Chefe da Pesquisa Meteorológica do Weather Bureau, que convidou Keeling para ir a Washington, onde ele revelou que o Ano Geofísico Internacional iria começar em julho de 1957, com a finalidade de coletar dados geofísicos mundiais durante 18 meses. O Weather Bureau tinha acabado de construir um observatório próximo ao topo do vulcão Mauna Loa, no Havaí, e Wexler estava ansioso para colocá-lo em funcionamento. O Bureau já estava planejando medir o CO_2 atmosférico em locais remotos ao redor do mundo.

Keeling explicou que as determinações na literatura científica poderiam não ser confiáveis. Ele propôs determinar o CO_2 com um espectrômetro de infravermelho que podia ser calibrado com precisão com gás medido por um manômetro. O manômetro é a maneira mais confiável de determinar o CO_2 , mas cada medida requer cerca da metade de um dia de trabalho. O espectrômetro podia determinar várias amostras por hora, mas precisava ser calibrado com padrões confiáveis.

Wexler concordou com a proposta de Keeling e determinou que as medidas de infravermelho deveriam ser feitas em Mauna Loa e na Antártida. No dia seguinte, Wexler ofereceu um emprego para Keeling, que descreveu o que aconteceu a seguir: “Eu era escoltado para onde deveria trabalhar... na sombria base do Observatório Naval, onde a única atividade parecia ser o estudo de semeadura de nuvens, conduzida por um cientista solitário”.

Felizmente, os resultados de Keeling para o CO_2 também chamaram a atenção de Roger Revelle, Diretor do Scripps Institution of Oceanography, próximo de San Diego, Califórnia. Revelle convidou Keeling para uma entrevista de emprego. Ofereceram-lhe um almoço ao ar livre “sob uma brilhante luz do sol espalhada por uma suave brisa marítima”, e Keeling pensou consigo mesmo: “Uma base sombria ou uma brilhante luz do sol e uma brisa marítima?”. Ele escolheu Scripps, e Wexler providenciou suporte financeiro para as determinações de CO_2 .

Keeling identificou diversos analisadores contínuos de gases e testou um proveniente da “única empresa na qual foi capaz de dispensar um vendedor e falar diretamente com um engenheiro”. Ele se deslocou por um longas distâncias para calibrar o instrumento de infravermelho com padrões de gás exatamente determinados e construiu meticulosamente um manômetro cujos resultados eram reproduzíveis em 1 parte em 4.000 (0,025%), permitindo, com isso, que as determinações de CO_2 atmosférico fossem reproduzíveis em 0,1 ppm. Especialistas contemporâneos questionavam a necessidade de uma precisão como aquela, porque a literatura existente indicava que o CO_2 no ar variava por um fator de 2.

Diurno indica que o perfil varia entre o dia e a noite.



O cais de Scripps, sob uma suave brisa marinha.

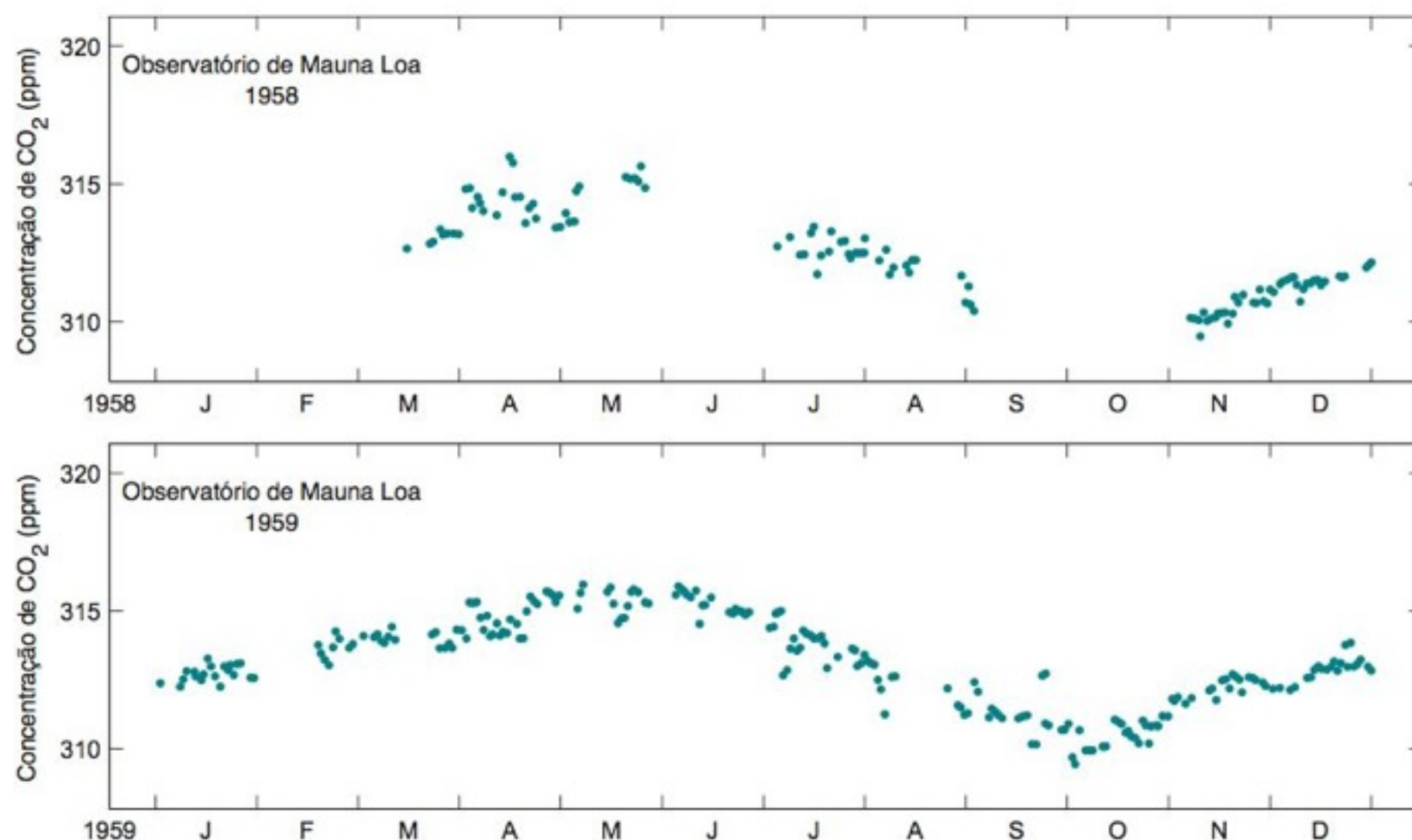


FIGURA 0-3 Determinações de CO_2 atmosférico em Mauna Loa, em 1958 e 1959. [J. D. Pales e C. D. Keeling, "The Concentration of Atmospheric Carbon Dioxide in Hawaii", *J. Geophys. Res.* **1965**, 70, 6053.]

Além disso, havia um consenso geral de que as determinações em Mauna Loa – um vulcão ativo – podiam ser confundidas com as emissões de CO_2 do vulcão.

Roger Revelle, de Scripps, acreditava que o maior valor das determinações seria estabelecer um "instantâneo" do CO_2 ao redor do mundo em 1957, que poderia ser comparado com outro instantâneo a ser tomado 20 anos mais tarde para ver se a concentração do CO_2 atmosférico estava mudando. As pessoas achavam que a queima de combustíveis fósseis poderia elevar a concentração de CO_2 atmosférico, mas acreditava-se que uma boa parte desse CO_2 seria absorvida pelo oceano. Não havia medidas significativas para avaliar qualquer hipótese.

Em março de 1958, Ben Harlan, de Scripps, e Jack Pales, do Weather Bureau, instalaram o instrumento de infravermelho de Keeling em Mauna Loa. No primeiro dia de funcionamento, a leitura diferia de 1 ppm do valor de 313 ppm esperado por Keeling a partir de suas determinações feitas no cais de Scripps. As concentrações na Figura 0-3 subiram entre março e maio, quando a operação foi interrompida por falha de energia. As concentrações decresciam em setembro, quando uma nova falha de energia ocorreu. Keeling teve de fazer sua primeira viagem a Mauna Loa para religar o equipamento. As concentrações subiram regularmente de novembro a março de 1959, para depois decrescerem gradualmente. Os dados para todo o ano de 1959 na Figura 0-3 reproduziam o perfil de 1958. *Esses padrões não poderiam ter sido detectados se as determinações de Keeling não fossem feitas com tanto cuidado.*

O máximo de CO_2 era observado exatamente antes do surgimento das novas folhas das plantas da zona temperada do hemisfério norte, em maio. O mínimo de CO_2 era observado ao fim da fase de crescimento, em outubro. Keeling concluiu que "estávamos testemunhando pela primeira vez a captura do CO_2 do ar pela natureza para o crescimento das plantas durante o verão e o retorno dele a cada inverno subsequente".

A Figura 0-4, conhecida como *curva de Keeling*, mostra os resultados do monitoramento do CO_2 em Mauna Loa ao longo de 50 anos. As oscilações sazonais são observadas em

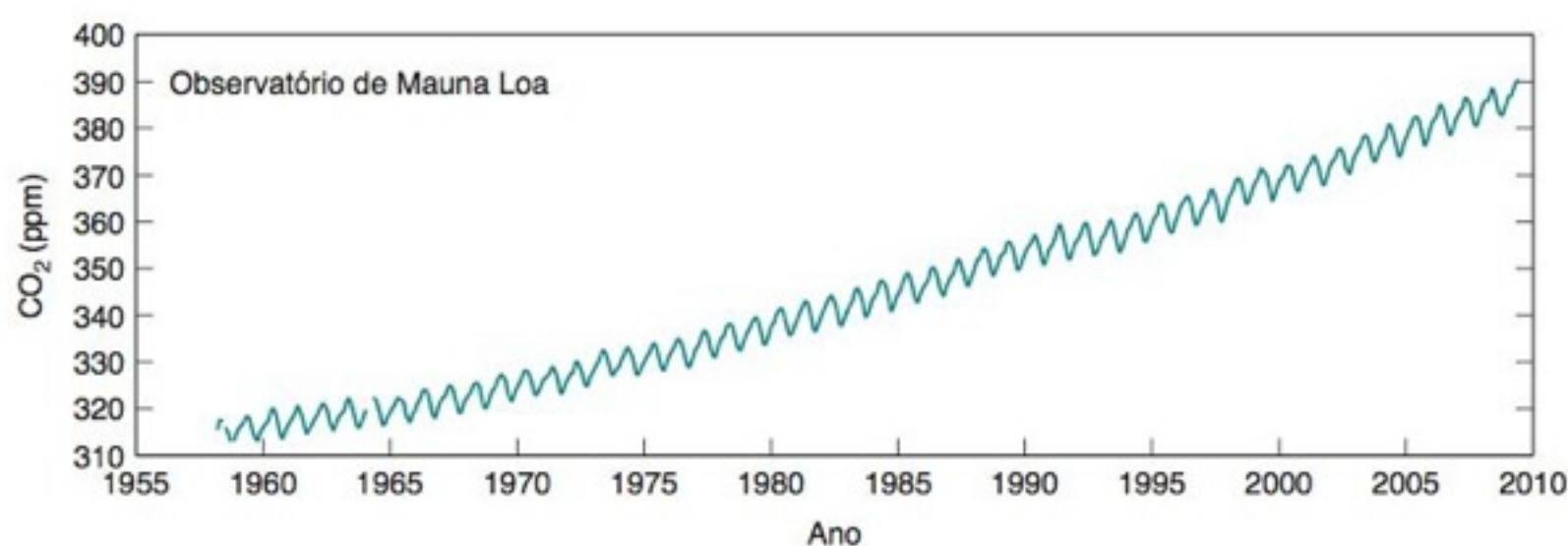


FIGURA 0-4 Média mensal de CO_2 atmosférico determinada em Mauna Loa. Este gráfico, conhecido como *curva de Keeling*, mostra o aumento do CO_2 e as variações sazonais. [Dados de http://scrippsco2.ucsd.edu/data/in_situ_co2/Monthly_mlo.csv.]

meio a um aumento regular do CO_2 . Cerca de 50% do CO_2 produzido pela queima de combustíveis fósseis (especialmente carvão, óleo e gás natural) nos últimos 50 anos permaneceu na atmosfera. A maior parte do CO_2 restante foi absorvida pelo oceano.

Na atmosfera, o CO_2 absorve a radiação infravermelha proveniente da superfície da Terra e reirradia parte dessa energia de volta ao solo (Figura 0-5). Esse processo, denominado *efeito estufa*, aquece a superfície da Terra e pode produzir mudanças climáticas. No oceano, o CO_2 forma ácido carbônico (H_2CO_3), que torna o oceano mais ácido. A queima de combustíveis fósseis já abaixou o pH das águas superficiais do oceano em 0,1 unidade em relação aos valores antes da era industrial. Espera-se que a combustão durante o século XXI acidifique o oceano em outras 0,3-0,4 unidades de pH – o que significa uma ameaça à vida marinha, porque as conchas de carbonato de cálcio se dissolvem em meio ácido (Boxe 9-1). Toda a cadeia alimentar do oceano está ameaçada pela acidificação do oceano.²

O significado da curva de Keeling se torna evidente ao se incluírem os dados de Keeling para o registro do CO_2 atmosférico dos últimos 800.000 anos e da temperatura preservados no gelo da Antártida. A Figura 0-6 mostra que o CO_2 e a temperatura apresentaram picos de oscilação em intervalos de aproximadamente 100.000 anos, indicados por setas.

As mudanças cíclicas na órbita da Terra e a sua inclinação levam a mudanças cíclicas na temperatura. Pequenos aumentos da temperatura deslocam o CO_2 do oceano para a atmosfera. Posteriormente, o aumento do CO_2 atmosférico aumenta o aquecimento devido ao efeito estufa. O resfriamento decorrente das mudanças orbitais redissolve o CO_2 no oceano, levando a um resfriamento posterior. A temperatura e o CO_2 vêm relacionando-se ao longo de 800.000 anos.

A queima de combustíveis fósseis nos últimos 150 anos aumentou o CO_2 a partir de seu pico cíclico histórico de 280 ppm para os atuais 380 ppm. Não existe nenhuma ação convincente no século atual para evitar que o CO_2 suba para valores várias vezes acima de seu patamar histórico, o que pode levar a efeitos sem precedentes no clima. Quanto mais tarde decidirmos reduzir nosso emprego de combustíveis fósseis, mais tempo durará esse experimento global não esperado. O aumento da população amplifica esse e muitos outros problemas.

O projeto de determinação de CO_2 de Keeling foi ameaçado diversas vezes por decisões de financiamento de agências governamentais. A persistência de Keeling assegurou a continuidade e a qualidade das determinações. Os padrões de calibração medidos manometricamente são extremamente trabalhosos e caros. As agências de fomento tentaram reduzir o custo do projeto pela proposição de substitutos para a manometria, mas nenhum método oferecia a mesma precisão. A qualidade analítica dos dados de Keeling permitiu evidenciar tendências sutis, como o efeito dos padrões de temperatura do oceano (El Niño) no CO_2 atmosférico, sendo distinguíveis do padrão preponderante de crescente aumento do CO_2 e das variações sazonais.



FIGURA 0-5 Efeito estufa. O sol aquece a Terra principalmente por meio de radiação na faixa do visível. A Terra emite radiação infravermelha, que se dispersaria toda pelo espaço na ausência de atmosfera. Os gases do efeito estufa absorvem parte da radiação infravermelha e emitem parte dessa radiação de volta à Terra. A radiação dirigida de volta ao planeta pelos gases do efeito estufa mantém a Terra mais quente do que seria na ausência dos gases de efeito estufa.

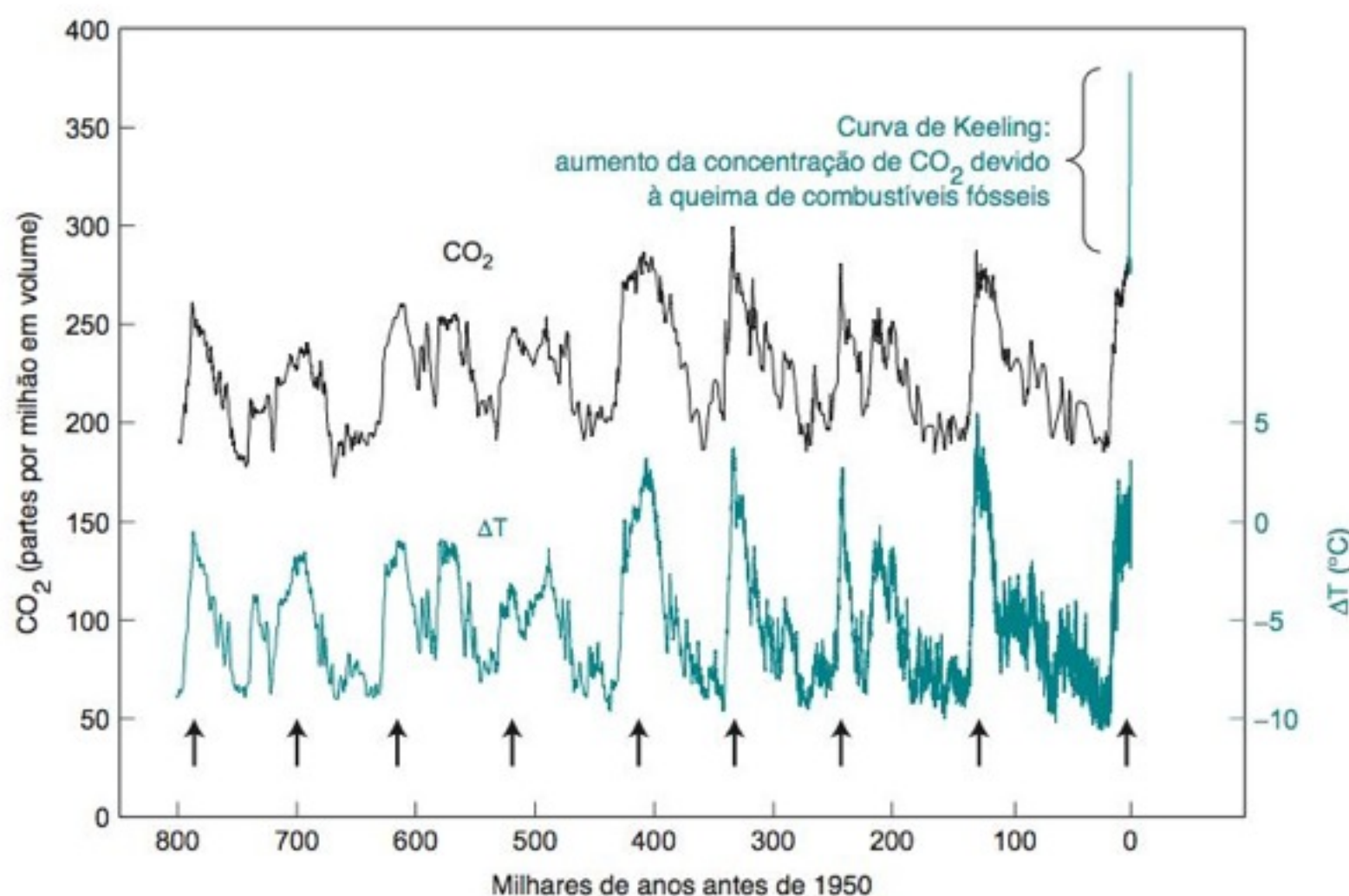


FIGURA 0-6 O significado da curva de Keeling (no alto, à direita, em negrito) é evidenciado lançando-a no mesmo gráfico com o CO_2 atmosférico determinado em bolhas de ar aprisionadas no interior do gelo perfurado na Antártida. A temperatura atmosférica no nível onde a chuva se forma é deduzida a partir da composição isotópica de hidrogênio e de oxigênio no gelo. [Dados das amostras de gelo de Vostok obtidos de J. M. Barnola, D. Raynaud, C. Lorius e N. I. Barkov, <http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/trends/co2/vostok.icecore.co2>.]



O chocolate é ótimo para se comer, mas é difícil de ser analisado. [W. H. Freeman, foto de K. Bendo.]

Um *diurético* estimula o urinar.
Um *vasodilatador* alarga as veias sanguíneas.

O *Chemical Abstracts* é a fonte mais completa para a localização de artigos publicados em jornais de química. O *SciFinder* é um programa que acessa o *Chemical Abstracts*.

Os termos em **negrito** devem ser olhados com atenção. Esses termos são listados no fim de cada capítulo e ao Glossário, ao fim do livro. As palavras em *itálico* são menos importantes, mas muitas de suas definições também são encontradas no Glossário.

Homogêneo: é o mesmo em todo lugar
Heterogêneo: é diferente de região para região

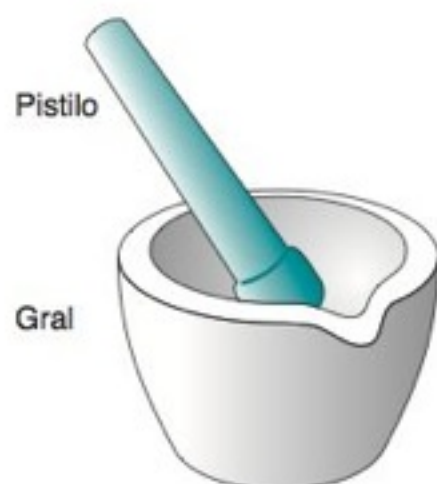
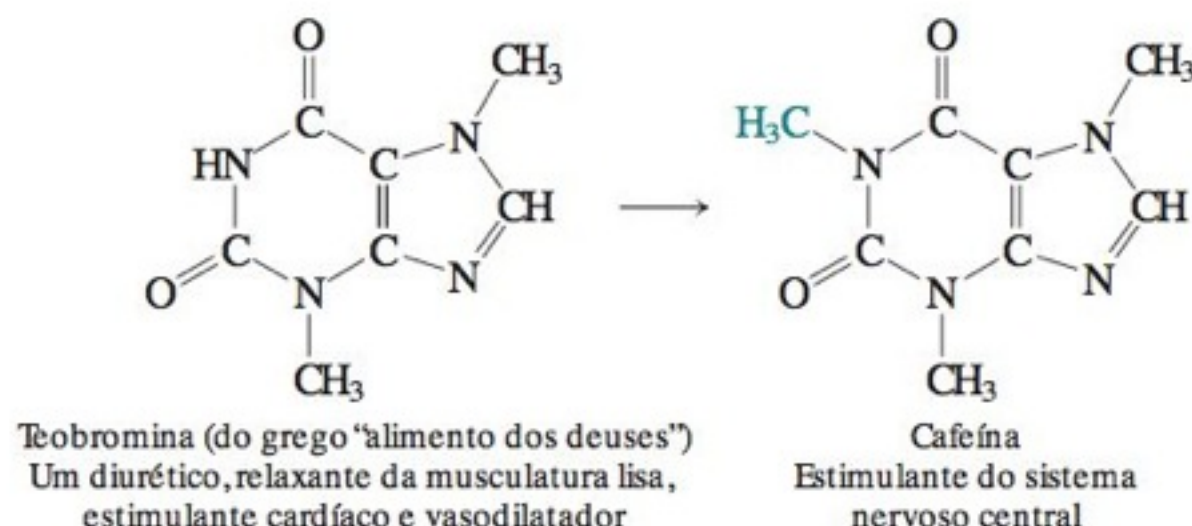


FIGURA 0-7 Gral de cerâmica com pistilo, usado para triturar sólidos, convertendo-os em um pó fino.

0-2 O Trabalho dos Químicos Analíticos

O chocolate³ tem sido a salvação de muitos estudantes na longa noite que antecede uma prova. Meu chocolate em barra preferido, feito com 33% de gordura e 47% de açúcar, me impele para o topo das montanhas de Sierra Nevada, na Califórnia, Estados Unidos. Além de seu alto conteúdo energético, o chocolate contém uma energia extra a partir do efeito estimulante da cafeína e do seu precursor bioquímico, a teobromina.



O excesso de cafeína é prejudicial para muitas pessoas, e mesmo pequenas quantidades não são bem toleradas por alguns indivíduos. Quanta cafeína possui uma barra de chocolate? Como esse valor se compara com a quantidade presente no café e nos refrigerantes? Na Bates College, no Maine, Estados Unidos, o professor Tom Wenzel ensina seus alunos a resolver problemas de química por meio de questões como essas.⁴

Mas como *podemos* medir a quantidade de cafeína presente em uma barra de chocolate? Dois estudantes, Denby e Scott, iniciaram suas pesquisas buscando, por meio de um computador, metodologias para analisar a cafeína no chocolate. Pesquisando no *Chemical Abstracts* as palavras-chave "caffeine" e "chocolate", eles descobriram inúmeros artigos em jornais de química. Dois trabalhos intitulados "*High-Pressure Liquid Chromatographic Determination of Theobromine and Caffeine in Cocoa and Chocolate Products*"⁵ descreviam um procedimento analítico adequado ao equipamento disponível no seu laboratório.⁶

Amostragem

A primeira etapa em uma análise química é procurar uma amostra representativa para que se façam as medições - esse processo é chamado de **amostragem**. Todos os chocolates são iguais? É claro que não. Denby e Scott compraram uma barra de chocolate em uma loja das vizinhanças e analisaram alguns pedaços do mesmo. Se desejarmos enunciar alguma afirmação genérica do tipo "cafeína no chocolate", é necessário analisar chocolates provenientes de diferentes fabricantes. Também será necessário empregar várias amostras de cada produto para determinar o intervalo de concentração de cafeína em cada uma das amostras de chocolate.

Uma barra de chocolate puro é razoavelmente **homogênea**, o que significa que sua composição é a mesma em toda a barra. Ou seja, podemos considerar que o teor de cafeína em uma ponta da barra é o mesmo que na outra ponta. O chocolate com nozes é um típico exemplo de material **heterogêneo**. Nesse caso, a composição do material varia de ponto para ponto, porque as nozes são diferentes do chocolate. Para fazer a amostragem de um material heterogêneo, utilizamos uma estratégia diferente daquela usada para um material homogêneo. Agora, é necessário que se conheçam os valores médios da massa de chocolate e da massa de nozes presentes em várias barras. Precisamos conhecer o conteúdo médio de cafeína no chocolate e nas nozes (se é que elas contêm alguma cafeína). Só então poderemos fazer uma afirmativa sobre o conteúdo médio de cafeína presente no chocolate com nozes.

Preparo da Amostra

A primeira etapa do procedimento envolve a pesagem de uma certa quantidade de chocolate e a remoção da gordura presente por dissolução em um solvente (um hidrocarboneto). A gordura necessita ser removida, porque vai interferir mais tarde na etapa cromatográfica da análise. Infelizmente, se apenas agitarmos um pedaço de chocolate com o solvente, a extração não será muito eficaz, pois o solvente não tem acesso ao interior do chocolate. Então, nossos habilidosos estudantes cortaram o chocolate em pedaços pequenos e os colocaram em um gral (Figura 0-7), acreditando que seriam capazes de triturar o sólido em pequenas partículas.



FIGURA 0-8 Extração da gordura do chocolate, obtendo-se um resíduo sólido livre de gordura para análise.

Imagine-se tentando moer chocolate! O sólido é muito macio para ser moído. Então, Denby e Scott congelaram o gral e o pistilo juntamente com os pedaços de chocolate. Ao resfriar, o chocolate se torna suficientemente quebradiço para ser moído. Após a moagem, alguns pequenos pedaços de chocolate foram, então, colocados em um tubo de centrífuga de 15 mililitros (mL), previamente pesado, e a sua massa foi registrada.

A Figura 0-8 ilustra a próxima etapa do procedimento. Uma porção de 10 mL de solvente orgânico, éter de petróleo, foi adicionada ao tubo, o qual foi fechado com uma rolha. O tubo foi agitado vigorosamente para dissolver a gordura do chocolate no solvente. A cafeína e a teobromina são insolúveis nesse solvente. A mistura de líquido e de pequenas partículas foi, então, centrifugada de modo a compactar o chocolate no fundo do tubo. O líquido claro, contendo a gordura dissolvida, pôde ser **decantado** (vertido) e descartado. A extração foi repetida mais duas vezes com novas porções de solvente a fim de assegurar a remoção completa da gordura do chocolate. O solvente residual no chocolate foi finalmente removido aquecendo-se o tubo de centrífuga em um béquer com água fervente. A massa de resíduo de chocolate foi calculada determinando-se a massa do tubo de centrífuga que continha o chocolate desengordurado e subtraindo-se a massa conhecida do tubo vazio.

As substâncias a serem determinadas — cafeína e teobromina, neste caso — são denominadas **analitos**. A etapa seguinte no procedimento do preparo da amostra foi fazer uma **transferência quantitativa** (uma transferência completa) do resíduo de chocolate livre da gordura para um Erlenmeyer, de modo a dissolver os analitos em água para a análise química. Se qualquer porção do resíduo não for transferida do tubo da centrífuga para o Erlenmeyer, a análise final incorrerá em erro, pois nem todo o analito estará presente. Para fazer a transferência quantitativa, Denby e Scott adicionaram alguns mililitros de água pura ao tubo de centrífuga e usaram agitação e aquecimento para dissolver ou provocar a suspensão da maior quantidade possível de chocolate. A **pasta** (suspensão de um sólido em um líquido) foi então transferida do tubo de centrífuga para um erlenmeyer de 50 mL. Eles repetiram o procedimento várias vezes com novas porções de água para garantir que todo o chocolate fosse transferido do tubo de centrífuga para o Erlenmeyer.

Para completar a dissolução dos analitos, Denby e Scott adicionaram água pura para levar o volume até cerca de 30 mL. Eles aqueceram o Erlenmeyer (e o seu conteúdo) em água fervente (banho-maria) para extrair toda a cafeína e a teobromina do chocolate para a água. Para calcular mais tarde a quantidade de analito, a massa total do solvente (água) deve ser exatamente conhecida. Denby e Scott conheciam a massa do resíduo de chocolate no tubo de centrífuga e conheciam a massa do Erlenmeyer vazio. Então, eles colocaram o Erlenmeyer em uma balança e adicionaram água pura, gota a gota, até que a massa de água chegasse a 33,3 g no Erlenmeyer. Mais tarde, eles deverão comparar soluções conhecidas dos analitos puros em água com a solução desconhecida contendo 33,3 g de água.

Antes de poderem injetar a solução desconhecida em um cromatógrafo para a análise química, Denby e Scott tiveram que fazer uma limpeza final da amostra (Figura 0-9). A pasta do resíduo de chocolate na água contém minúsculas partículas sólidas que, certamente, iriam entupir as colunas cromatográficas, que custam caro, danificando-as. Assim, eles transferiram uma porção da pasta para um tubo de centrífuga e centrifugaram a mistura para compactar o máximo de sólido possível no fundo do tubo. O **líquido sobrenadante** (o líquido acima do sólido compactado), turvo e escuro, foi então filtrado, em uma tentativa adicional para remover as minúsculas partículas de sólido do líquido.

É muito importante evitar injetar sólidos dentro da coluna cromatográfica, mas o líquido escuro ainda tinha aspecto turvo. Então, Denby e Scott aproveitaram os intervalos entre suas aulas para repetir, por cinco vezes, as etapas de centrifugação e filtragem. Após cada ciclo, o líquido sobrenadante, que era filtrado e centrifugado, ficava um pouco mais

Uma solução de qualquer coisa em água é chamada de solução **aquosa**.

As amostras que se encontram na vida real raramente facilitam a sua vida!

claro, mas nunca completamente límpido. Depois de decorrido tempo suficiente, sempre havia a precipitação de mais sólido a partir da solução filtrada.

O tedioso procedimento descrito até agora é denominado **preparo da amostra** — a transformação da amostra em uma forma que seja apropriada para análise. Nesse caso, a gordura foi removida do chocolate, os analitos foram extraídos em água e o sólido residual foi separado da água.

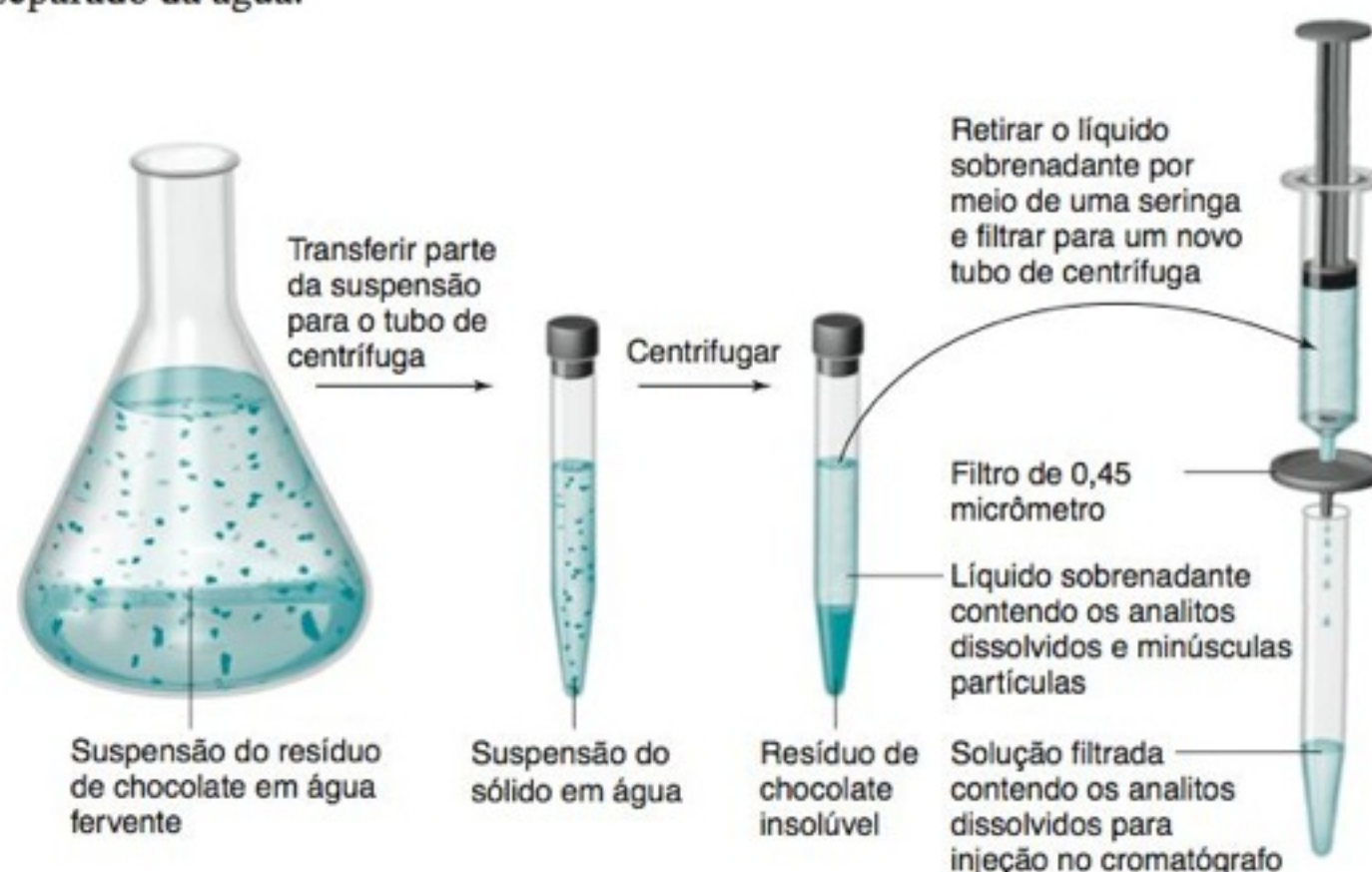
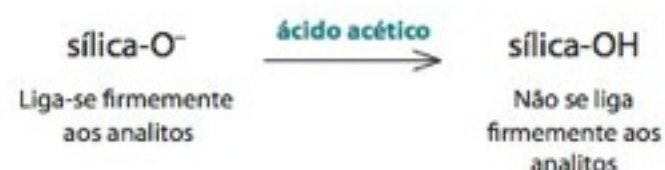


FIGURA 0-9 Centrifugação e filtragem são usadas para separar resíduos sólidos indesejáveis da solução aquosa dos analitos.

A Análise Química (Finalmente!)

O solvente que é usado em uma determinada análise cromatográfica é selecionado por um processo sistemático de tentativa e erro descrito no Capítulo 24. A função do ácido acético é reagir com os átomos de oxigênio carregados negativamente que existem na superfície da sílica e que, se não forem neutralizados, ligam-se firmemente a uma pequena fração de cafeína e teobromina.



Denby e Scott finalmente decidiram que a solução aquosa que continha os analitos estava o mais límpida que eles conseguiriam considerando-se o tempo disponível. A etapa seguinte foi injetar a solução em uma coluna *cromatográfica*, que irá separar os analitos da mistura e determinar a quantidade de cada um. A coluna na Figura 0-10a está empacotada com minúsculas partículas de sílica (SiO_2), cujas superfícies estão recobertas com moléculas de hidrocarbonetos quimicamente ligadas às partículas de SiO_2 .

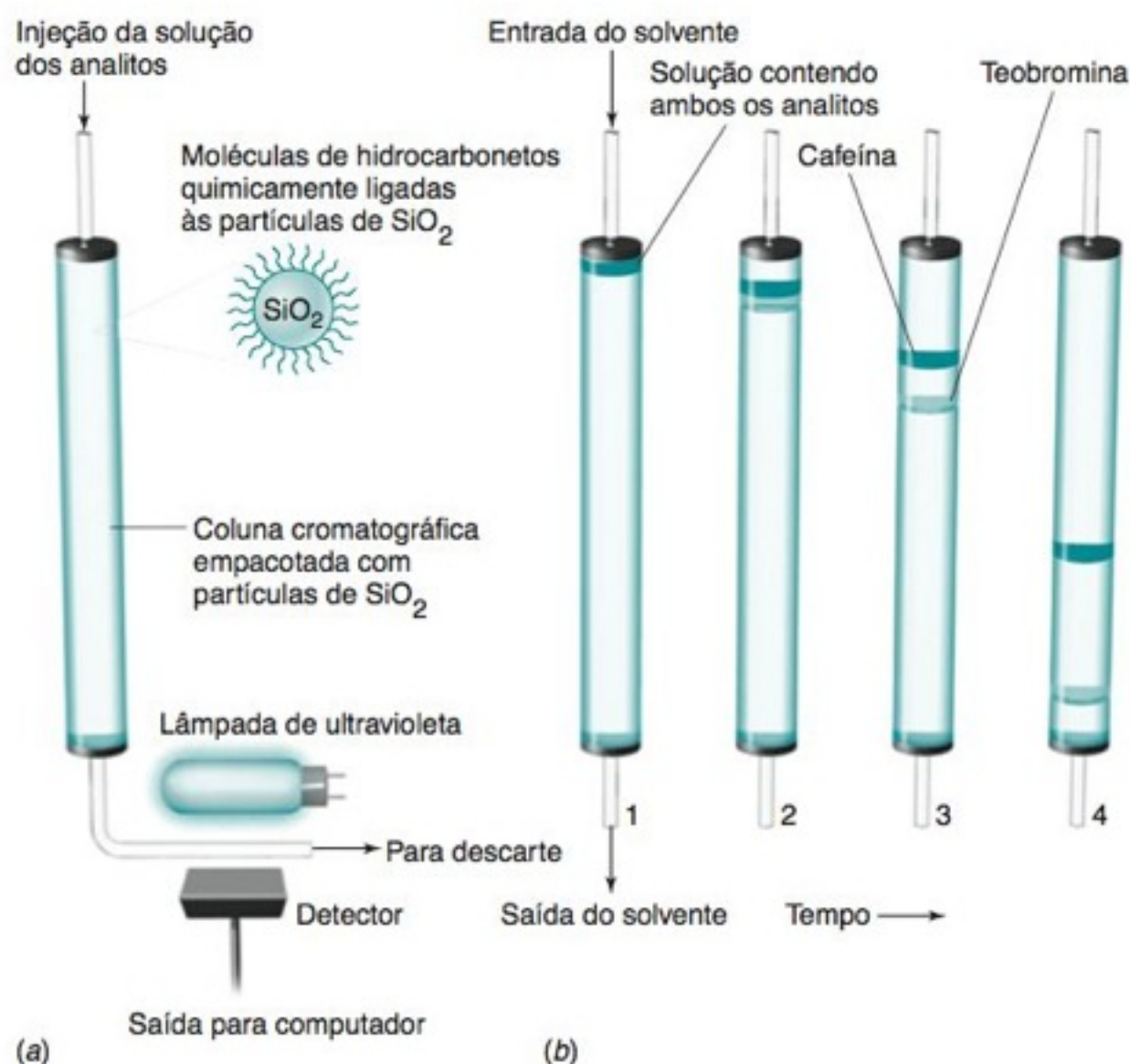


FIGURA 0-10 Princípio da cromatografia líquida. (a) Dispositivo cromatográfico contendo um detector por absorção de ultravioleta para detectar os analitos na saída da coluna. (b) Separação entre a cafeína e a teobromina por cromatografia. A cafeína é mais solúvel do que a teobromina na camada de hidrocarboneto sobre as partículas na coluna. Portanto, a cafeína é retida mais fortemente e move-se por meio da coluna mais lentamente do que a teobromina.

las de hidrocarbonetos de cadeia longa. Vinte microlitros ($20,0 \times 10^{-6}$ litros) de extrato de chocolate foram injetados na coluna e eluídos através dela com um solvente constituído por uma mistura de 79 mL de água pura, 20 mL de metanol e 1 mL de ácido acético. A cafeína é mais solúvel que a teobromina no hidrocarboneto que se encontra presente na superfície da sílica. Portanto, a cafeína “fixa-se” mais fortemente do que a teobromina nas partículas de sílica da coluna. Quando os analitos percolam a coluna devido ao fluxo do solvente, a teobromina alcança a saída da coluna antes da cafeína (Figura 0-10b).

Os analitos são detectados na saída da coluna por sua capacidade em absorver a radiação ultravioleta. Quando cada composto emerge da coluna, ele absorve a radiação emitida pela lâmpada vista na Figura 0-10a. O gráfico da resposta do detector contra o tempo na Figura 0-11 é chamado de *cromatograma*. A teobromina e a cafeína são os picos maiores no cromatograma. Os picos menores são decorrentes de outras substâncias extraídas do chocolate.

O cromatograma sozinho não nos diz que componentes estão presentes na amostra desconhecida. Uma maneira de identificar os picos individualmente é determinar as características espectrais de cada um dos componentes assim que emergem da coluna. Outra maneira é adicionar uma amostra-padrão de cafeína ou teobromina à amostra desconhecida e ver se um dos picos aumenta de tamanho.

A identificação da *natureza* de uma substância presente em uma amostra desconhecida é denominada **análise qualitativa**. A identificação de *quanto* dessa substância está presente é chamada **análise quantitativa**. A maior parte deste livro trata da análise quantitativa.

Na Figura 0-11, a *área* de cada pico é proporcional à quantidade de cada componente que passa através do detector. A melhor maneira de medir a área é com um computador, que recebe os dados do detector do cromatógrafo durante o experimento. Denby e Scott não possuíam um computador conectado ao seu cromatógrafo. Assim, tiveram que medir a *altura* de cada pico.

Curvas de Calibração

Em geral, analitos diferentes em concentrações iguais fornecem diferentes respostas no detector de um cromatógrafo. Portanto, a resposta do detector deve ser medida para concentrações conhecidas de cada analito. O gráfico que mostra a resposta do detector como uma função da concentração do analito é chamado de **curva de calibração** ou *curva-padrão*. Para a construção dessa curva de calibração, **soluções-padrão**, contendo concentrações conhecidas de teobromina ou de cafeína, foram preparadas e injetadas na coluna, e as alturas dos picos resultantes foram medidas. A Figura 0-12 é um cromatograma de uma das soluções-padrão, e a Figura 0-13 mostra as curvas de calibração obtidas injetando-se soluções que contêm 10,0, 25,0, 50,0 e 100,0 microgramas de cada analito por grama de solução.

As linhas retas que passam pelos pontos de calibração podem então ser usadas para determinar as concentrações de teobromina e cafeína em uma amostra desconhecida. A partir da equação da curva de calibração da teobromina na Figura 0-13, podemos dizer que, se a altura do pico de teobromina observado em uma solução desconhecida é de 15,0 cm, então a concentração dessa substância é de 76,9 microgramas por grama de solução.

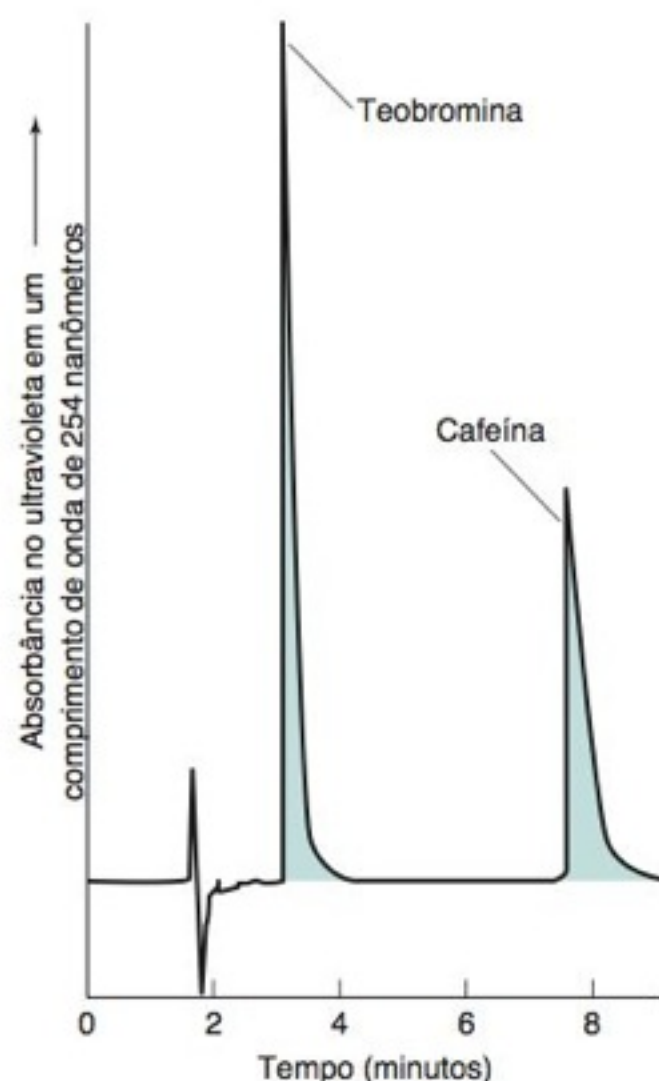


FIGURA 0-12 Cromatograma de 20,0 microlitros de uma solução-padrão contendo 50,0 microgramas de teobromina e 50,0 microgramas de cafeína por grama de solução.

Apenas as substâncias que absorvem a radiação ultravioleta em um comprimento de onda de 254 nanômetros são observadas na Figura 0-11. De longe, os componentes principais no extrato aquoso são açúcares, não detectados nesse experimento.

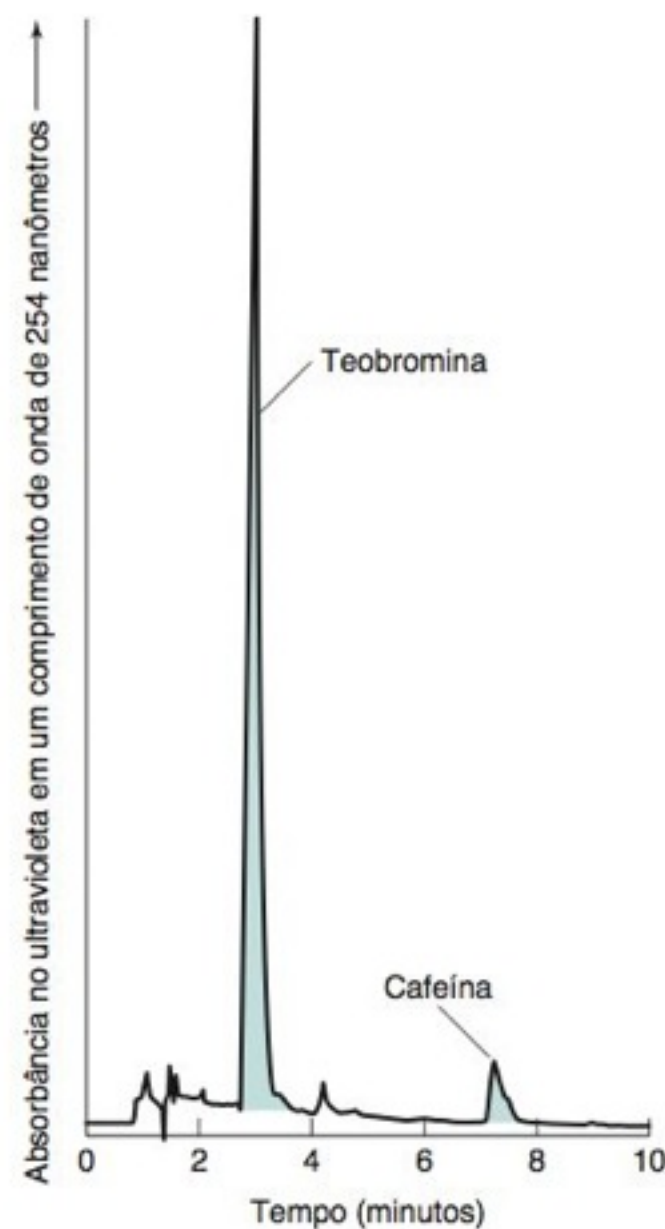
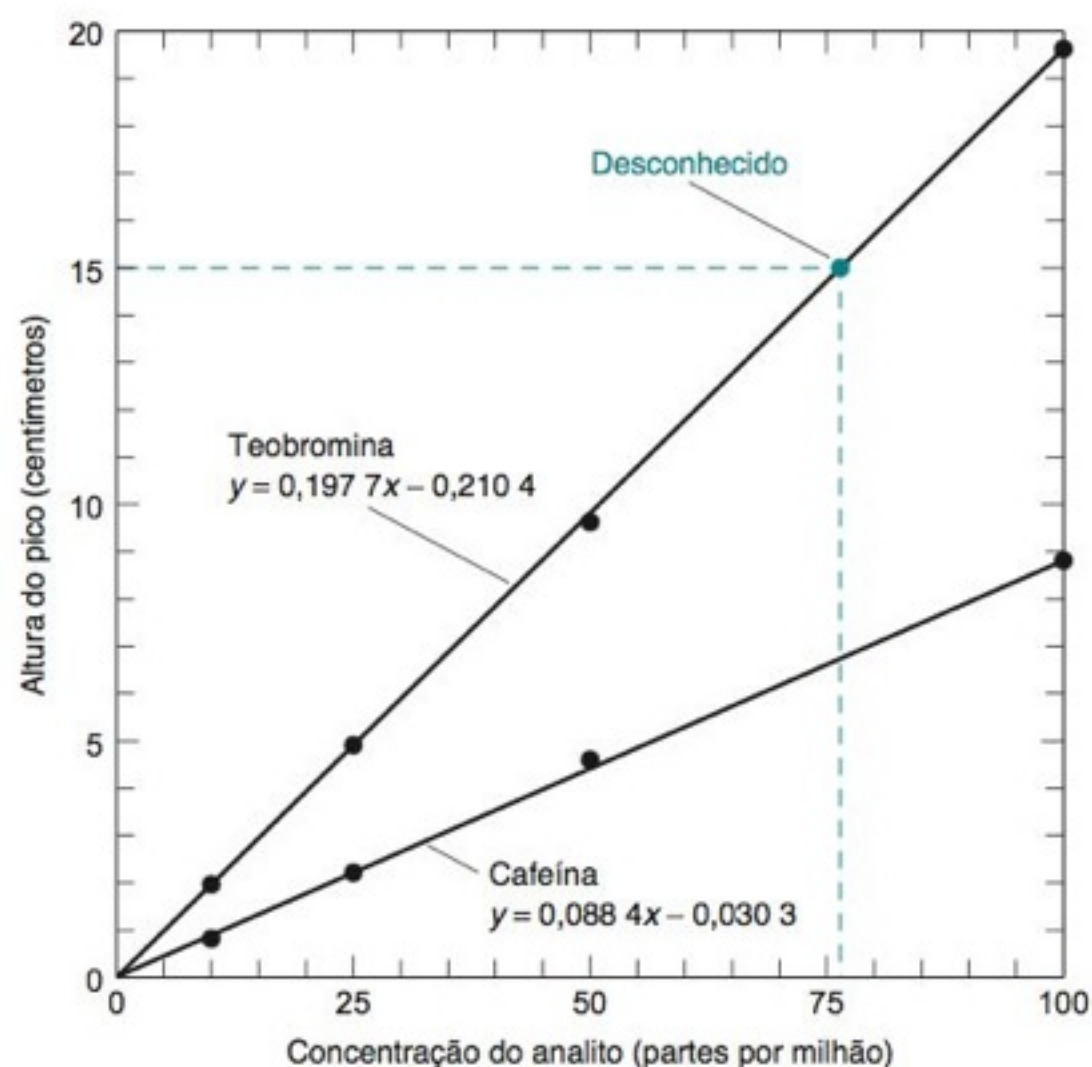


FIGURA 0-11 Cromatograma de 20,0 microlitros de extrato de chocolate preto. A coluna com 4,6 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento, empacotada com partículas de Hypersil ODS de 5 micrômetros, foi eluída (lavada) com uma mistura de água, metanol e ácido acético (79:20:1 em volume) com um fluxo de 1,0 mL por minuto.

FIGURA 0-13 Curvas de calibração mostrando as alturas dos picos observados para concentrações conhecidas dos compostos puros. Uma parte por milhão representa um micrograma de analito por grama de solução. As equações das retas traçadas pelos pontos experimentais foram determinadas pelo método dos mínimos quadrados descrito no Capítulo 4.



Interpretando os Resultados

Sabendo as quantidades de analitos presentes no extrato aquoso do chocolate, Denby e Scott calcularam as quantidades de teobromina e de cafeína existentes no chocolate original. Os resultados obtidos para os chocolates preto e branco são mostrados na Tabela 0-1. As quantidades encontradas no chocolate branco são apenas cerca de 2% das quantidades presentes no chocolate preto.

TABELA 0-1 Análise dos chocolates preto e branco

Analito	Gramas de analito por 100 gramas de chocolate	
	Chocolate preto	Chocolate branco
Teobromina	0,392 ± 0,002	0,010 ± 0,007
Cafeína	0,050 ± 0,003	0,000 9 ± 0,001 4

Média ± desvio-padrão de três injeções de cada extrato.

A Tabela 0-1 também informa o *desvio-padrão* de três medidas de cada amostra. O desvio-padrão, que é discutido no Capítulo 4, é uma medida da reprodutibilidade dos resultados. Caso as três amostras apresentem resultados idênticos, o desvio-padrão será nulo.

TABELA 0-2 Quantidade de cafeína presente em bebidas e alimentos

Fonte	Cafeína (miligramas por porção)	Tamanho da porção ^a (onças)
Café comum	106-164	5
Café descafeinado	2-5	5
Chá	21-50	5
Bebida à base de cacau	2-8	6
Chocolate industrial	35	1
Chocolate	20	1
Chocolate ao leite	6	1
Refrigerantes cafeinados	36-57	12
Red Bull	80	8,2

a. 1 onça = 28,35 gramas.

FONTES: http://www.holymtn.com/tea/cafeine_content.htm. Red Bull a partir de <http://wilstar.com/cafeine.htm>.

Se os resultados não são muito reprodutíveis, o desvio-padrão será muito grande. Para a teobromina no chocolate preto, o desvio-padrão (0,002) é menor que 1% da média (0,392), o que indica que as medidas são reprodutíveis. Para a teobromina no chocolate branco, o desvio-padrão (0,007) é quase tão grande quanto a média (0,010), portanto as medidas são pouco reprodutíveis.

O objetivo de uma análise é chegar a alguma conclusão. As questões apresentadas no início desta seção foram: “Quanta cafeína existe em uma barra de chocolate?” e “Qual é a sua comparação com a quantidade existente no café e em refrigerantes?”. Após todo esse trabalho, Denby e Scott descobriram quanta cafeína existe em *uma* determinada barra de chocolate que eles analisaram. Seria muito mais trabalhoso se eles tivessem analisado mais barras de chocolate do mesmo tipo e de muitos tipos diferentes de chocolate para obter uma visão mais abrangente do conteúdo de cafeína no chocolate em geral. A Tabela 0-2 compara os resultados de várias análises de diferentes fontes de cafeína. Uma lata de refrigerante ou uma xícara de chá contém menos da metade da quantidade de cafeína presente em uma xícara pequena de café. O chocolate contém ainda menos cafeína, mas uma pessoa faminta, ao comer muito chocolate, pode ter uma bela surpresa!

0-3 Etapas Gerais em uma Análise Química

Muitos problemas analíticos começam com uma pergunta que não envolve aspectos relativos à análise química, como “Esta água é própria para o consumo?” ou “O teste de emissões em automóveis diminui a poluição do ar?”. Um cientista traduz essas questões em termos de determinadas medições. Um químico analítico deve, então, escolher, ou mesmo desenvolver, um procedimento capaz de realizar tais medições.

Quando a análise está completa, o químico analítico deve traduzir os resultados em termos que possam ser compreendidos por outras pessoas — preferencialmente o público em geral. O aspecto mais importante de qualquer resultado está em suas limitações. Qual é a incerteza estatística dos resultados apresentados? Se as amostragens forem feitas de maneiras diferentes, os resultados serão os mesmos? Uma pequena quantidade (um traço) de um analito está realmente presente na amostra ou é apenas uma contaminação? Somente após a interpretação dos resultados e de suas limitações é que podemos tirar conclusões.

Podemos agora resumir as etapas gerais de um processo analítico:

Formulando a questão	Traduzir questões gerais em questões específicas para ser respondidas por meio de medidas químicas.
Selecionando os procedimentos analíticos	Encontrar na literatura química procedimentos apropriados ou, se necessário, desenvolver novos procedimentos para fazer as medições necessárias.
Amostragem	A <i>amostragem</i> é o processo de seleção do material representativo para ser analisado. O Boxe 0-1 apresenta algumas ideias de como isso pode ser feito. Se começamos com uma amostra mal constituída ou se ocorrem modificações na amostra durante o intervalo de tempo entre a coleta e a análise, os resultados não têm significado algum. “Porcaria gera porcaria.”
Preparo da amostra	O <i>preparo da amostra</i> é o processo em que uma amostra representativa é convertida em uma forma apropriada para análise química. Em geral, isso significa dissolver a amostra. Para uma amostra com baixa concentração de analito, pode ser necessário concentrá-la antes de ser analisada. Talvez seja necessária a remoção ou o <i>maskamento</i> das espécies que interferem na análise química. No caso da barra de chocolate, o preparo da amostra consistiu na remoção de gordura e na dissolução dos analitos desejados. A remoção da gordura foi necessária porque ela interfere na análise cromatográfica.
Análise	Medir a concentração do analito em várias alíquotas (porções) idênticas. O objetivo das <i>medidas repetidas</i> (medidas em replicata) é avaliar a variabilidade (incerteza) na análise e se precaver contra algum erro grosseiro na análise de uma única alíquota. <i>A incerteza de uma medida é tão importante quanto a medida em si</i> , pois ela nos diz o quanto a medida é confiável. Se necessário, usam-se diferentes métodos analíticos em amostras semelhantes para ter certeza de que todos os métodos conduzem ao mesmo resultado e que a escolha de um determinado método não influencia o resultado. Pode-se também ter interesse em preparar e analisar várias amostras brutas diferentes para verificar que variações surgem no procedimento de amostragem.

Em química, o termo **espécie** indica qualquer substância de interesse. A **interferência** ocorre quando uma espécie diferente do analito aumenta ou diminui a resposta do método analítico, fazendo parecer que existe mais ou menos analito do que aquele realmente presente. O **maskamento** é a transformação de uma espécie interferente em uma forma que não seja detectada. Por exemplo, o Ca^{2+} na água de um lago pode ser determinado com um reagente chamado EDTA. O Al^{3+} interfere nessa análise, porque ele também reage com o EDTA. Portanto, o Al^{3+} deve ser mascarado tratando-se a amostra com excesso de F^- para formar AlF_6^{3-} , que não reage com o EDTA.

Relatório e interpretação

Produzir um relatório completo e claramente escrito dos resultados, realçando quaisquer limitações associadas a eles. O relatório poderá ser escrito para ser lido apenas por um especialista (como o professor), ou ele poderá ser escrito para um público geral (talvez sua mãe). É necessário ter certeza de que o relatório é apropriado para o público a que se destina.

Tirando conclusões

Uma vez escrito o relatório, o analista poderá ou não se envolver no que é feito com a informação, como modificar o fornecimento de matéria-prima para uma fábrica ou criar novas leis para regular os aditivos de alimentos. Quanto mais clara for a redação de um relatório, menor a probabilidade de que ele venha a ser mal-interpretado por aqueles que o usam.

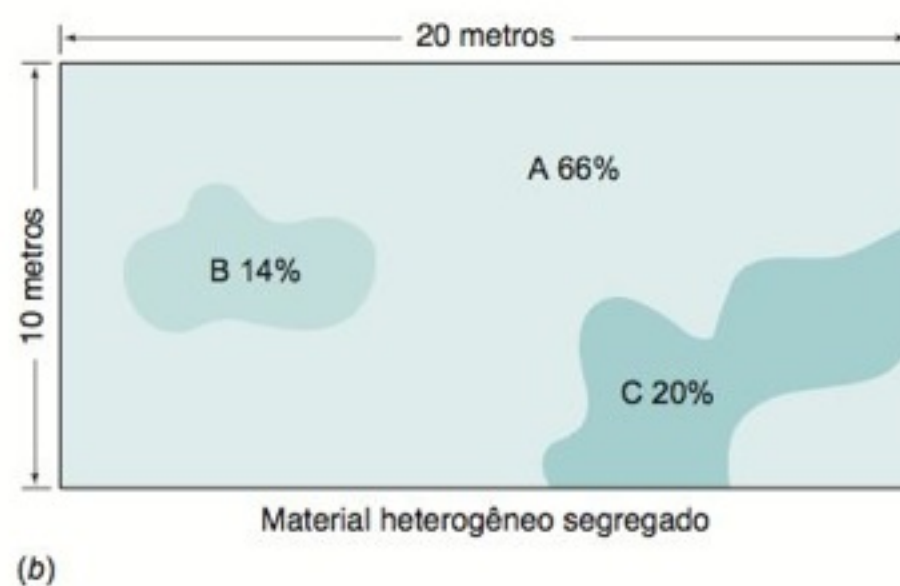
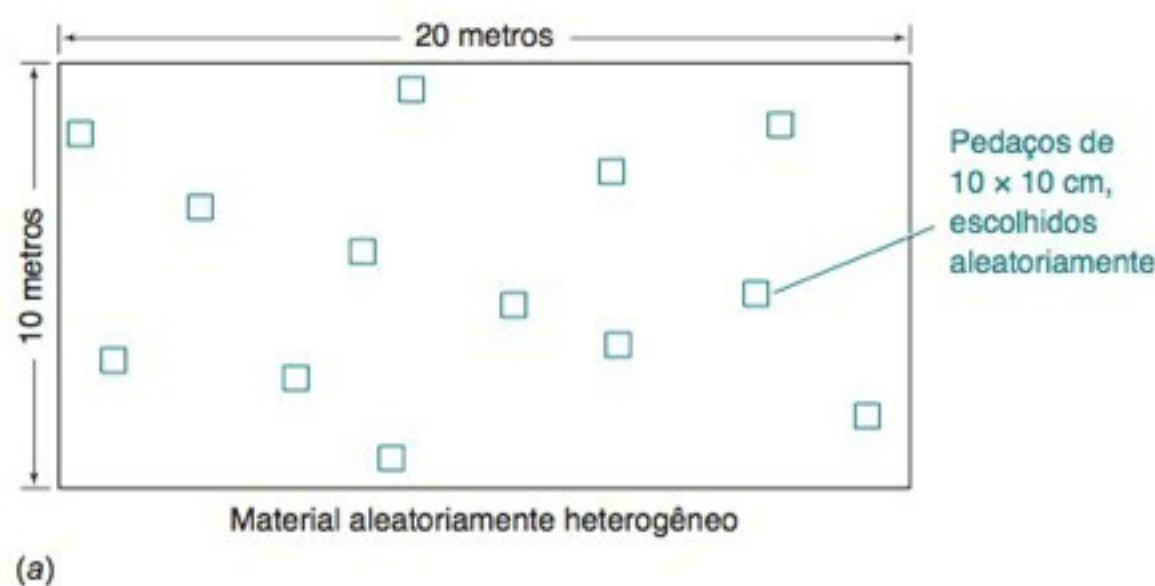
A maior parte deste livro trata da determinação das concentrações de espécies químicas presentes em alíquotas homogêneas de uma amostra desconhecida. A análise não terá valor algum se a amostra não for coletada adequadamente, se não forem tomadas medidas para assegurar a confiabilidade do método analítico e se os resultados não forem apresentados de forma clara e completa. A análise química é apenas a parte central de um processo que se inicia com uma pergunta e termina com uma conclusão.

BOXE 0-1 Construindo uma Amostra Representativa

Em um **material aleatoriamente heterogêneo**, as diferenças de composição ocorrem aleatoriamente e em uma escala estreita. Quando coletamos uma porção de material para análise, devemos ter certeza de que a amostra contenha as diversas composições. Para construir uma amostra representativa a partir de um material heterogêneo, devemos, inicialmente, dividir visualmente o material em frações. Uma **amostra aleatória** é coletada tirando-se porções de um número desejado de frações escolhidas ao acaso. Por exemplo, se você deseja medir o conteúdo de magnésio no gramado do campo de 10 × 20 metros na ilustração *a*, pode dividir o campo em 20.000 pedaços pequenos com 10 cm de lado. Após numerar cada pedaço, devemos usar um programa de computador para escolher aleatoriamente 100 números, entre 1 e 20.000. Depois, colhemos e combinamos a grama de

cada um dos 100 pedaços para construir uma amostra bruta representativa para análise.

Em um **material heterogêneo segregado** (no qual grandes regiões obviamente possuem composições diferentes), devemos constituir uma **amostra complexa** (compósito). Por exemplo, o campo na ilustração *b* possui três tipos diferentes de grama segregadas nas regiões A, B e C. Podemos desenhar um mapa do campo em um papel milimetrado e medir a área de cada região. Nesse caso, 66% da área ficará na região A, 14% ficarão na região B e 20% ficarão na região C. Para construir uma amostra bruta representativa desse material segregado, pegamos 66 pedaços pequenos da região A, 14 da região B e 20 da região C. Podemos fazer isso retirando números aleatórios entre 1 e 20.000 para selecionar os pedaços, até que tenhamos o número desejado para cada região.



Termos Importantes

Termos que são apresentados em **negrito** no capítulo e que são definidos também no Glossário.

alíquota
amostra aleatória
amostra complexa
(compósito)
amostragem
análise qualitativa
análise quantitativa

analito
aquoso
curva de calibração
decantar
espécie
heterogêneo
homogêneo

interferência
líquido sobrenadante
mascaramento
material aleatoriamente
heterogêneo
material heterogêneo
segregado

pasta
preparo da amostra
solução-padrão
transferência quantitativa

Problemas

0-1. Qual a diferença entre análise *qualitativa* e *quantitativa*?

0-2. Apresente as etapas de uma análise química.

0-3. O que significa *maskarar* uma espécie interferente?

0-4. Qual a finalidade de uma curva de calibração?

0-5. (a) Qual a diferença entre um material homogêneo e um material heterogêneo?

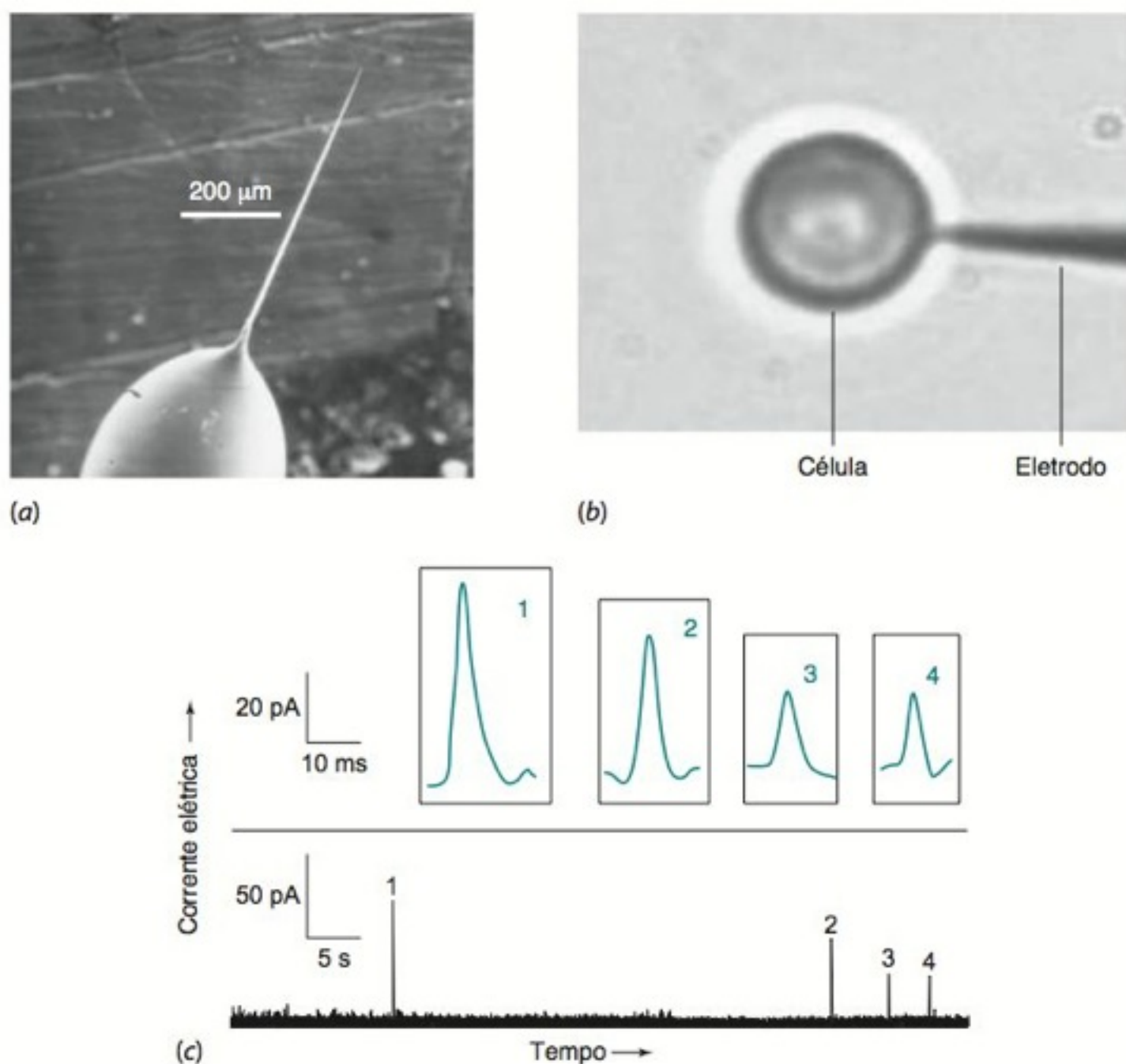
(b) Após ler o Boxe 0-1, estabeleça a diferença entre um material heterogêneo segregado e um material aleatoriamente heterogêneo.

(c) Como se pode construir uma amostra representativa de cada um destes materiais?

0-6. O conteúdo de iodeto (I^-) em uma água mineral comercial foi medido por dois métodos que forneceram resultados completamente diferentes.⁷ De acordo com o método A, existem 0,23 miligramas de I^- por litro (mg/L), e segundo o método B, 0,009 mg/L. Quando íons Mn^{2+} foram adicionados à água, o conteúdo de I^- , determinado pelo método A, aumentava a cada adição de Mn^{2+} , enquanto os resultados obtidos pelo método B não se modificavam. Qual entre os *Termos Importantes* descreve o que está ocorrendo nestas medidas?

MEDIDAS BIOQUÍMICAS COM UM NANOELETRODO

(a) Eletrodo de fibra de carbono com ponta de 100 nanômetros de diâmetro (100×10^{-9} metros) estendida a partir de um capilar de vidro. A barra de marcação possui 200 micrômetros (200×10^{-6} metros). [De W.-H. Huang, D.-W. Pang, H. Tong, Z.-L. Wang e J.-K. Cheng, *Anal. Chem.* **2001**, 73, 1048.] (b) O eletrodo em posição adjacente a uma célula detecta o neurotransmissor dopamina liberado pela célula. Um contraeletrodo de maior dimensão posicionado próximo à célula não é mostrado na figura. (c) Pequenos pulsos de corrente elétrica detectados a cada vez que a dopamina é liberada. Ampliações dos pulsos de corrente elétrica detectados são mostradas separadamente, seguindo a respectiva numeração. [De W.-Z. Wu, W.-H. Huang, W. Wang, Z.-L. Wang, J.-K. Cheng, T. Xu, R.-Y. Zhang, Y. Chen e J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8914.]



Um eletrodo cuja ponta é menor que uma única célula nos permite medir moléculas neurotransmissoras liberadas por uma célula nervosa em resposta a um estímulo químico. Chamamos o eletrodo de *nanoeletrodo* em virtude de sua região ativa ter dimensões da ordem de nanômetros (10^{-9} metros). Moléculas neurotransmissoras liberadas de uma *vesícula* (um pequeno compartimento) de uma célula nervosa difundem-se para o eletrodo, onde doam ou recebem elétrons, gerando uma corrente elétrica medida em picoampères (10^{-12} ampères) por um período de milissegundos (10^{-3} segundos). Este capítulo discute as unidades que descrevem as medidas químicas e físicas de objetos cujas dimensões variam desde as de átomos até as de galáxias.

Medidas com neurotransmissores ilustram a necessidade de unidades de medida que cubram várias *ordens de grandeza* (potências de 10) em escala. Este capítulo introduz tais unidades e fornece uma revisão sobre concentrações químicas, preparo de soluções, estequiometria e fundamentos de titulação.

1-1 Unidades do SI

As **unidades do SI (Sistema Internacional de Unidades)**, usadas pelos cientistas em todo o mundo, têm seus nomes oriundos do francês *Système International d'Unités*. As *unidades fundamentais* (unidades-base), a partir das quais todas as outras podem ser obtidas, são definidas na Tabela 1-1. Os padrões de comprimento, massa e tempo são o *metro* (m), o *quilograma* (kg) e o *segundo* (s), respectivamente. A temperatura é medida em *kelvins* (K), a quantidade de substância, em *mols* (mol), e a corrente elétrica, em *ampères* (A).

Por motivos de leitura, inserimos um espaço a cada conjunto de três dígitos em ambos os lados da vírgula decimal. Pontos não são empregados porque em várias partes do mundo o ponto tem o mesmo significado da vírgula decimal. Exemplos:

Velocidade da luz: 299 792 458 m/s

Número de Avogadro: $6,022\,141\,79 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

TABELA 1-1 Unidades fundamentais do SI

Grandeza	Unidade (símbolo)	Definição
Comprimento	metro (m)	Um metro é a distância percorrida pela luz no vácuo durante $\frac{1}{299\,792\,458}$ do segundo.
Massa	quilograma (kg)	Um quilograma é a massa do protótipo quilograma feito da liga de Pt-Ir e guardado em Sèvres, França. Esse objeto foi removido de sua campânula protetora para ser pesado contra cópias para serem utilizadas como padrões somente em 1890, 1948 e 1992. Infelizmente, a massa do quilograma-padrão pode mudar lentamente com o tempo devido à reação química com a atmosfera ou ao seu uso. Existem pesquisas no sentido de substituir o protótipo do quilograma por um padrão baseado em propriedades imutáveis da natureza que podem ser medidas com uma incerteza de 1 parte em 10^8 . I. Robinson, "Weighty Matters", <i>Scientific American</i> , Dezembro 2006, p. 102.
Tempo	segundo (s)	Um segundo é a duração de 9 192 631 770 períodos da radiação correspondente a uma certa transição atômica do ^{133}Cs .
Corrente elétrica	ampère (A)	Um ampère de corrente produz uma força de 2×10^{-7} newtons por metro de comprimento, quando mantida entre dois condutores paralelos de comprimento infinito e seção reta desprezível, separados por 1 metro no vácuo.
Temperatura	kelvin (K)	A temperatura é definida de modo que o ponto triplo da água (no qual as fases sólida, líquida e gasosa da água estão em equilíbrio) seja 273,16 K, e a temperatura do zero absoluto seja 0 K.
Intensidade luminosa	candela (cd)	Candela é a medida de intensidade luminosa, visível ao olho humano.
Quantidade de substância	mol (mol)	Um mol é o número de partículas igual ao número de átomos em exatamente 0,012 kg de ^{12}C (aproximadamente $6,022 \times 10^{23}$).
Ângulo plano	radiano (rad)	Um círculo possui 2π radianos.
Ângulo sólido	estereorradiano (sr)	Uma esfera possui 4π estereorradianos.

A Tabela 1-2 apresenta outras grandezas que são definidas a partir das grandezas fundamentais. Por exemplo, a força é medida em *newtons* (N), a pressão, em *pascais* (Pa), e a energia, em *joules* (J); cada uma pode ser expressa em termos de comprimento, tempo e massa.

Pressão é força por unidade de área: 1 pascal (Pa) = 1 N/m^2 . A pressão exercida pela atmosfera é de aproximadamente 100 000 Pa.

Usando Prefixos como Multiplicadores

Em vez de usarmos a notação exponencial, usamos frequentemente os prefixos da Tabela 1-3 para expressar grandes ou pequenas quantidades. Como exemplo, considere a pressão do ozônio (O_3) na atmosfera superior (Figura 1-1). O ozônio é importante porque absorve a radiação ultravioleta do sol, que prejudica vários organismos e causa câncer de pele. A cada primavera, uma grande quantidade de ozônio desaparece da estratosfera antártica,

TABELA 1-2 Unidades derivadas do sistema SI com nomes especiais

Grandeza	Unidade	Símbolo	Expressão em termos de outras unidades	Expressão em termos das unidades fundamentais do SI
Frequência	hertz	Hz		1/s
Força	newton	N		$\text{m} \cdot \text{kg/s}^2$
Pressão	pascal	Pa	N/M^2	$\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2)$
Energia, trabalho, quantidade de calor	joule	J	$\text{N} \cdot \text{m}$	$\text{m}^2 \cdot \text{kg/s}^2$
Potência, fluxo radiante	watt	W	J/s	$\text{m}^2 \cdot \text{kg/s}^3$
Quantidade de eletricidade, carga elétrica	coulomb	C		$\text{s} \cdot \text{A}$
Potencial elétrico, diferença de potencial, força eletromotriz	volt	V	W/A	$\text{m}^2 \cdot \text{kg}/(\text{s}^3 \cdot \text{A})$
Resistência elétrica	ohm	Ω	V/A	$\text{m}^2 \cdot \text{kg}/(\text{s}^3 \cdot \text{A}^2)$
Capacitância elétrica	farad	F	C/A	$\text{s}^4 \cdot \text{A}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{kg})$

Frequência é o número de ciclos por unidade de tempo para um evento repetitivo. Força é o produto massa \times aceleração. Pressão é força por unidade de área. Energia ou trabalho é força \times distância = massa \times aceleração \times distância. Potência é energia por unidade de tempo. A diferença de potencial elétrico entre dois pontos é o trabalho necessário para mover uma unidade de carga positiva entre os dois pontos. Resistência elétrica é a diferença de potencial necessária para mover uma unidade de carga por unidade de tempo entre dois pontos. A capacitância elétrica de duas superfícies paralelas é a quantidade de carga elétrica em cada superfície quando existe uma unidade de diferença de potencial elétrico entre as duas superfícies.

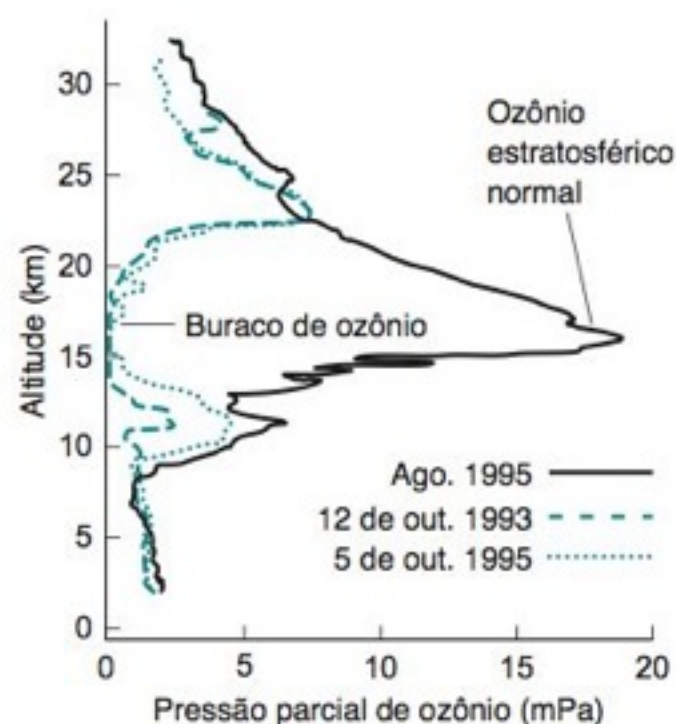


FIGURA 1-1 A cada ano forma-se um “buraco” na camada de ozônio na estratosfera sobre o Polo Sul no início da primavera, em outubro. O gráfico compara a pressão do ozônio em agosto, quando não há buraco, com a pressão em outubro, quando o buraco se torna mais profundo. Uma perda menos grave de ozônio é observada no Polo Norte. [Dados da National Oceanic and Atmospheric Administration.]

TABELA 1-3 Prefixos

Prefixo	Símbolo	Fator	Prefixo	Símbolo	Fator
iota	Y	10^{24}	deci	d	10^{-1}
zeta	Z	10^{21}	centi	c	10^{-2}
exa	E	10^{18}	mili	m	10^{-3}
peta	P	10^{15}	micro	μ	10^{-6}
tera	T	10^{12}	nano	n	10^{-9}
giga	G	10^9	pico	p	10^{-12}
mega	M	10^6	femto	f	10^{-15}
quilo	k	10^3	atto	a	10^{-18}
hecto	h	10^2	zepto	z	10^{-21}
deca	da	10^1	yocto	y	10^{-24}

criando, desse modo, o que é chamado de “buraco” na camada de ozônio. No início do Capítulo 17, discutiremos a química por trás desse processo.

Em uma altitude de $1,7 \times 10^4$ metros acima da superfície da Terra, a pressão de ozônio sobre a Antártica atinge um máximo de 0,019 Pa. Vamos expressar esses dois números com os prefixos da Tabela 1-3. Usamos habitualmente os prefixos para toda terceira potência de dez (10^{-9} , 10^{-6} , 10^{-3} , 10^3 , 10^6 , 10^9 , e assim por diante). O número $1,7 \times 10^4$ m é maior que 10^3 m e menor que 10^6 m, usamos então um múltiplo de 10^3 m (= quilômetros, km):

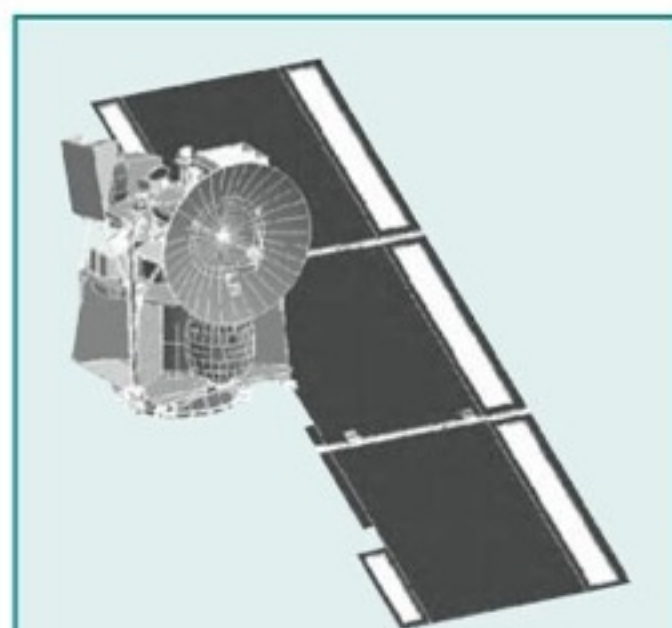
$$1,7 \times 10^4 \text{ m} \times \frac{1 \text{ km}}{10^3 \text{ m}} = 17 \text{ km}$$

O número 0,019 Pa é maior que 10^{-3} Pa e menor que 10^0 Pa, então usamos um múltiplo de 10^{-3} Pa (= milipascal, mPa):

$$0,019 \text{ Pa} \times \frac{1 \text{ mPa}}{10^{-3} \text{ Pa}} = 19 \text{ mPa}$$

Naturalmente você lembra que $10^0 = 1$.

A legenda da Figura 1-1 está em km no eixo dos y e mPa no eixo dos x. O eixo dos y, seja qual for o gráfico, é chamado de **ordenada**, e o eixo dos x, de **abscissa**.



Opá! Em 1999, a espaçonave *Mars Climate Orbiter*, orçada em 125 milhões de dólares, foi perdida quando entrou na atmosfera marciana, 100 km mais baixo do que o planejado. Esse erro de navegação poderia ter sido evitado se as unidades de medida tivessem sido corretamente identificadas. Os engenheiros que construíram a espaçonave calcularam o impulso em unidades inglesas, libra-força. Os engenheiros do Jet Propulsion Laboratory acreditaram que estavam recebendo essa informação em unidades métricas, newtons. Ninguém percebeu o erro.

TABELA 1-4 Fatores de conversão

Grandeza	Unidade	Símbolo	Equivalente no SI ^a
Volume	litro	L	* 10^{-3} m^3
	mililitro	mL	* 10^{-6} m^3
Comprimento	angstrom	Å	* 10^{-10} m
	polegada		*0,025 4 m
Massa	libra	in	*0,453 592 37 kg
	tonelada métrica (ou tonelada)	lb	*1 000 kg
Força	dina	dyn	* 10^{-5} N
Pressão	bar	bar	* 10^5 Pa
	atmosfera	atm	*101 325 Pa
	atmosfera	atm	*1,013 25 bar
	torr (= 1 mm Hg)	Torr	133,322 Pa
	libra/in ²	psi	6 894,76 Pa
Energia	erg	erg	* 10^{-7} J
	elétron-volt	eV	$1,602\,176\,487 \times 10^{-19} \text{ J}$
	caloria, termoquímica	cal	*4,184 J
	Caloria (com C maiúsculo)	Cal	*1 000 cal = 4,184 kJ
	unidade térmica britânica	Btu	1 055,06 J
Potência	cavalo-vapor	°C	745,700 W
Temperatura	grau centígrado (= Celsius)	°F	*K – 273,15
	grau Fahrenheit		*1,8 (K – 273,15) + 32

a. Um asterisco (*) indica que a conversão é exata (por definição).

É uma boa ideia escrever as unidades ao lado de cada número no decorrer de um cálculo e cancelar as unidades que se repetem no numerador e no denominador. Essa prática garante que as unidades da resposta sejam conhecidas. Se pretendermos calcular a pressão e a resposta aparece com outra unidade diferente de pascal (N/m^2 ou $\text{kg/[m} \cdot \text{s}^2]$) ou de alguma outra unidade de força/área, então sabemos que foi cometido um erro.

Conversão entre Unidades

Embora o SI seja o sistema de medida internacionalmente aceito em ciência, outras unidades são encontradas. A Tabela 1-4 apresenta alguns fatores de conversão úteis. Por exemplo, a *caloria* (cal) e a *Caloria* (com C maiúsculo, significando 1 000 calorias ou 1 kcal) são unidades de energia normalmente utilizadas e não pertencem ao SI. De acordo com a Tabela 1-4, 1 cal é exatamente igual a 4,184 J (joules).

Nosso *metabolismo basal* requer, aproximadamente, 46 Calorias por hora (h) por 100 libras (lb) de massa corpórea para manter as funções básicas necessárias para a vida, independentemente da realização de qualquer tipo de exercício. Uma pessoa que caminha com uma velocidade de 2 milhas por hora, em um trajeto regular, requer aproximadamente 45 Calorias por hora por 100 libras de massa corpórea, além do metabolismo basal. A mesma pessoa nadando a 2 milhas por hora consome 360 Calorias por hora por 100 libras, além do metabolismo basal.

Uma *caloria* é a energia necessária para aquecer 1 grama de água de $14,5^\circ\text{C}$ até $15,5^\circ\text{C}$.

Um *joule* é a energia dispendida quando uma força de 1 newton atua sobre uma distância de 1 metro. Essa grande quantidade de energia pode elevar uma massa de 102 g (cerca de $\frac{1}{4}$ de libra) até a altura de 1 metro.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ libra (massa)} \approx 0,453 \text{ 6 kg}$$

$$1 \text{ milha} \approx 1,609 \text{ km}$$

O símbolo \approx deve ser lido como “é aproximadamente igual a”.

EXEMPLO Conversões de Unidade

Expresse a taxa de energia usada por uma pessoa caminhando a 2 milhas por hora ($46 + 45 = 91$ Calorias por hora por 100 libras de massa corpórea) em quilojoules por hora por quilograma de massa corpórea.

Solução Vamos converter cada unidade não pertencente ao SI separadamente. Inicialmente, observamos que 91 Calorias equivalem a 91 kcal. A Tabela 1-4 estabelece que $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$, ou seja, $1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ}$. Desse modo,

$$91 \text{ kcal} \times 4,184 \frac{\text{kJ}}{\text{kcal}} = 3,8 \times 10^2 \text{ kJ}$$

A Tabela 1-4 também mostra que 1 lb corresponde a 0,453 6 kg; assim, $100 \text{ lb} = 45,36 \text{ kg}$. A taxa de consumo de energia é, conseqüentemente,

$$\frac{91 \text{ kcal/h}}{100 \text{ lb}} = \frac{3,8 \times 10^2 \text{ kJ/h}}{45,36 \text{ kg}} = 8,4 \frac{\text{kJ/h}}{\text{kg}}$$

Poderíamos obter esse mesmo resultado fazendo um único cálculo:

$$\text{Taxa} = \frac{91 \text{ kcal/h}}{100 \text{ lb}} \times 4,184 \frac{\text{kJ}}{\text{kcal}} \times \frac{1 \text{ lb}}{0,453 \text{ 6 kg}} = 8,4 \frac{\text{kJ/h}}{\text{kg}}$$

Teste a Você Mesmo Uma pessoa nadando a 2 milhas por hora consome $360 + 46$ Calorias por hora por 100 libras de massa corpórea. Expresse a energia consumida em kJ/h por kg de massa corpórea. (**Resposta:** 37 kJ/h por kg)

O uso de algarismos significativos é descrito no Capítulo 3. Para multiplicação e divisão, o número com menos algarismos determina quantos algarismos devem ser usados na resposta. O número 91 kcal, no início deste exemplo, limita a resposta a dois algarismos.

1-2 Unidades de Concentração

Uma *solução* é uma mistura *homogênea* de duas ou mais substâncias. A espécie em menor quantidade em uma solução é chamada de **soluto**, e a espécie em maior quantidade é chamada de **solvente**. Neste livro, a maioria das discussões refere-se a *soluções aquosas*, em que o solvente é a água. A **concentração** informa a quantidade de soluto contida em um determinado volume, ou em uma determinada massa, de solução ou de solvente.

Molaridade e Molalidade

Um **mol** é a quantidade que contém o *número de Avogadro* de partículas (átomos, moléculas, íons ou qualquer outra coisa). **Molaridade** (M) é o número de mols de uma substância por litro de solução. Um **litro** (L) é o volume de um cubo com 10 cm de aresta. Como $10 \text{ cm} = 0,1 \text{ m}$, $1 \text{ L} = (0,1 \text{ m})^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$. As concentrações das substâncias químicas, indicadas entre colchetes, são geralmente expressas em mols por litro (M). Assim, “[H⁺]” significa “a concentração de H⁺”.

A **massa atômica** de um elemento é a massa, em gramas, contida em um número de Avogadro de átomos.¹ A **massa molecular** de um composto é a soma das massas atômicas

Uma substância *homogênea* apresenta a mesma composição em qualquer região. Quando o açúcar é dissolvido em água, a mistura é homogênea. Quando uma mistura apresenta diferenças de região para região (como o suco de laranja, no qual existem sólidos em suspensão), a mistura é dita *heterogênea*.

Número de Avogadro = número de átomos em 12 g de ^{12}C

$$\text{Molaridade do NaCl} = \frac{\text{mol de NaCl}}{\text{L de água do mar}}$$

As massas atômicas são apresentadas na tabela periódica no início deste livro. Os valores de algumas constantes físicas, como o número de Avogadro, também são apresentados no início do livro.

Eletrólito forte: quase que totalmente dissociado em íons em solução.

Eletrólito fraco: parcialmente dissociado em íons em solução.

MgCl^+ é chamado *par iônico*. Ver Boxe 7-1.

dos átomos da molécula. É a massa, em gramas, que contém o número de Avogadro de moléculas.

Um **eletrólito** é uma substância que se dissocia em íons quando em solução. Em geral, os eletrólitos estão mais dissociados quando estão em água do que em outros solventes. Um composto que está quase totalmente dissociado em íons é chamado de **eletrólito forte**. Um composto que está pouco dissociado é chamado de **eletrólito fraco**.

O cloreto de magnésio é um exemplo de um eletrólito forte. Em uma solução de MgCl_2 0,44 M, 70% do magnésio está na forma de Mg^{2+} livre e 30% está na forma de MgCl^+ . A concentração de moléculas de MgCl_2 é próxima de 0. Às vezes, a molaridade de um eletrólito forte é chamada de **concentração formal** (F) para ressaltar que a substância está realmente convertida em outras espécies em solução. Quando dizemos que a “concentração” de MgCl_2 é 0,054 M na água do mar, estamos nos referindo, na verdade, à sua concentração formal (0,054 F). A “massa molecular” de um eletrólito forte é chamada de **massa fórmula** (MF), porque ela é a soma das massas atômicas dos átomos em uma fórmula, mesmo que haja poucas moléculas com essa fórmula. Neste livro, usa-se a abreviatura MF para representar tanto a massa fórmula quanto a massa molecular.

EXEMPLO Molaridade de Sais na Água do Mar

(a) A água do mar contém, normalmente, 2,7 g de sal (cloreto de sódio, NaCl) por 100 mL ($= 100 \times 10^{-3}$ L). Qual a molaridade do NaCl no oceano? (b) O oceano possui uma concentração de MgCl_2 igual a 0,054 M. Quantos gramas de MgCl_2 estão presentes em 25 mL de água do mar?

Solução (a) A massa molecular do NaCl é 22,99 g/mol (Na) + 35,45 g/mol (Cl) = 58,44 g/mol. O número de mols de sal em 2,7 g é $(2,7 \text{ g}) / (58,44 \text{ g/mol}) = 0,046 \text{ mol}$, assim a molaridade é

$$\text{Molaridade do NaCl} = \frac{\text{mol de NaCl}}{\text{L de água do mar}} = \frac{0,046 \text{ mol}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,46 \text{ M}$$

(b) A massa molecular do MgCl_2 é 24,30 g/mol (Mg) + $2 \times 35,45 \text{ g/mol (Cl)}$ = 95,20 g/mol. Então, a massa em 25 mL é

$$\text{Gramas de } \text{MgCl}_2 = \left(0,054 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(95,20 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) (25 \times 10^{-3} \text{ L}) = 0,13 \text{ g}$$

Teste a Você Mesmo Calcule a massa fórmula do CaSO_4 . Qual é a molaridade do CaSO_4 em uma solução contendo 1,2 g de CaSO_4 em um volume de 50 mL? Quantos gramas de CaSO_4 estão presentes em 50 mL de uma solução 0,086 M? (**Resposta:** 136,14 g/mol, 0,18 M, 0,59 g)

Para um **eletrólito fraco**, como o ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, parte de suas moléculas se dissociam em íons em solução:

	Concentração formal	Porcentagem dissociada
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}^- + \text{H}^+$	0,10 F	1,3%
Ácido acético	0,010 F	4,1%
Íon acetato	0,001 F	12%

Abreviaturas que causam confusão:
mol = mols

$$M = \text{molaridade} = \frac{\text{número de mols do soluto}}{\text{L de solução}}$$

$$m = \text{molalidade} = \frac{\text{número de mols do soluto}}{\text{kg do solvente}}$$

Molalidade (m) é a concentração expressa em número de mols de um soluto por quilograma de solvente (não é da solução total). A molalidade não muda quando ocorre variação da temperatura. Já a molaridade varia com a temperatura porque o volume de uma solução normalmente aumenta quando ela é aquecida.

Composição Percentual

A porcentagem de um componente em uma mistura ou em uma solução é usualmente expressa como uma **porcentagem ponderal** (porcentagem em massa, % m/m)

$$\text{Porcentagem ponderal} = \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa total da solução ou da mistura}} \times 100 \quad (1-1)$$

O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) é normalmente comercializado na forma de uma solução 95% m/m; essa expressão significa que a solução tem 95 g de etanol por 100 g de solução total. O restante é a água. A **porcentagem em volume** (% v/v) é definida como:

$$\text{Volume de soluto} = \frac{\text{porcentagem em volume}}{\text{volume total da solução}} \times 100 \quad (1-2)$$

Embora as unidades de massa ou volume devam sempre ser escritas para evitar ambiguidade, quando encontramos apenas o símbolo “%”, subentende-se que significa % m/m.

$$\text{Massa específica} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

Uma grandeza adimensional intimamente relacionada é

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa específica de uma substância}}{\text{massa específica da água a } 4^\circ\text{C}}$$

Como a massa específica da água a 4°C é muito próxima de 1 g/mL, a densidade é muito próxima da massa específica.

EXEMPLO Convertendo Porcentagem Ponderal em Molaridade

Determine a molaridade e a molalidade do HCl 37,0 % m/m. A **massa específica** de uma substância é a massa por unidade de volume. A tabela na contracapa deste livro nos informa que a massa específica desse reagente é 1,19 g/mL.

Solução Para a encontrarmos a *molaridade*, precisamos determinar o número de mols de HCl por litro de solução. A massa de um litro de solução é $(1,19 \text{ g/mL})(1\,000 \text{ mL}) = 1,19 \times 10^3 \text{ g}$. A massa de HCl em 1 L é

$$\text{Massa de HCl por litro} = \left(1,19 \times 10^3 \frac{\text{g de solução}}{\text{L}}\right) \underbrace{\left(0,370 \frac{\text{g de HCl}}{\text{g de solução}}\right)}_{\text{Isto é o que 37,0\% m/m significa}} = 4,40 \times 10^2 \frac{\text{g de HCl}}{\text{L}}$$

A massa molecular do HCl é 36,46 g/mol, de modo que a molaridade é

$$\text{Molaridade} = \frac{\text{número de mols de HCl}}{\text{L de solução}} = \frac{4,40 \times 10^2 \text{ g de HCl/L}}{36,46 \text{ g de HCl/mol}} = 12,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 12,1 \text{ M}$$

No caso da *molalidade*, precisamos encontrar o número de mols de HCl por quilograma de solvente (que é a água). A solução é 37,0% m/m de HCl, assim sabemos que 100,0 g de solução contêm 37,0 g de HCl e $100,0 - 37,0 = 63,0 \text{ g}$ de H_2O (= 0,063 kg). Contudo, 37,0 g de HCl contêm $37,0 \text{ g} / (36,46 \text{ g/mol}) = 1,01 \text{ mol}$. Portanto, a molalidade é

$$\text{Molalidade} = \frac{\text{número de mols de HCl}}{\text{kg de solvente}} = \frac{1,01 \text{ mol HCl}}{0,063 \text{ kg H}_2\text{O}} = 16,1 \text{ m}$$

Teste a Você Mesmo Calcule a molaridade e a molalidade de uma solução de HF a 49,0% m/m, usando a massa específica fornecida na contracapa deste livro. (**Resposta:** 28,4 M, 48,0 m)

Quando 1,01 é dividido por 0,063 0, obtém-se 16,0. Entretanto, quando todos os cálculos são feitos com uma calculadora, obtém-se ao final 16,1, pois ao longo de todas as etapas do cálculo todos os algarismos são mantidos na calculadora, e somente no fim são arredondados. O número 1,01 era, na realidade, 1,014 8 e $(1,014\,8)/(0,063\,0) = 16,1$.

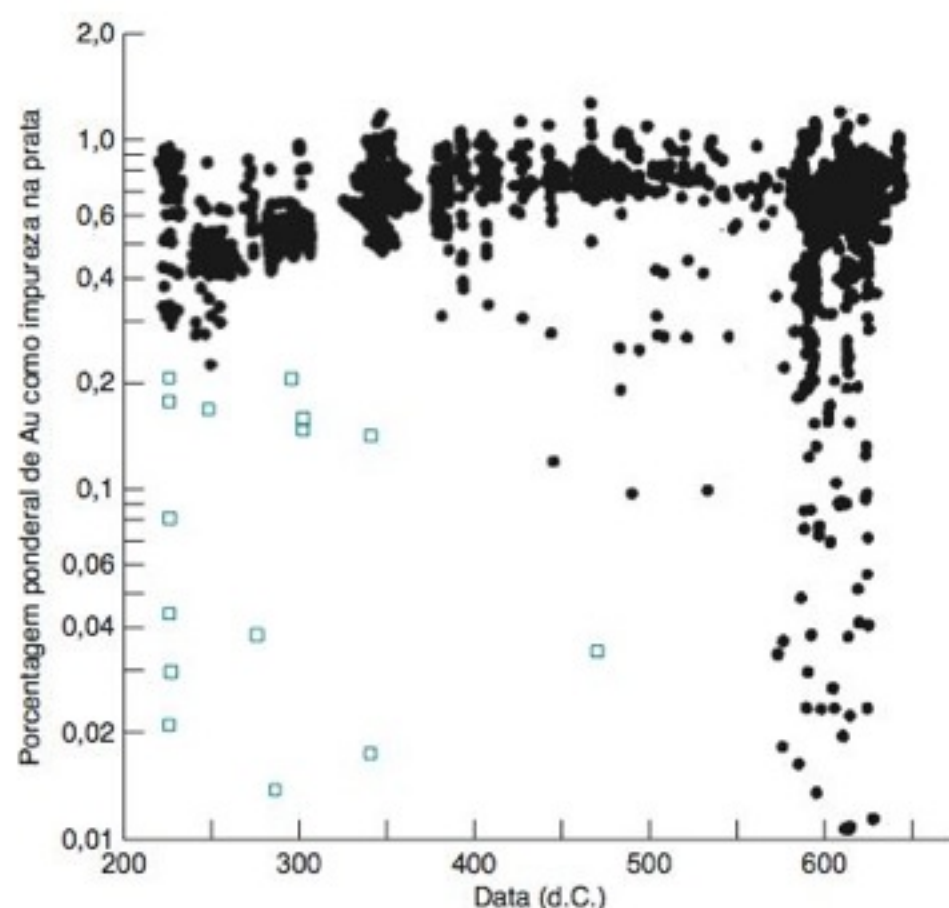


FIGURA 1-2 Porcentagem ponderal do ouro como impureza em moedas de prata da Pérsia. Os quadrados coloridos representam falsificações modernas identificadas. Observe que a escala na ordenada é logarítmica. [A. A. Gordus e J. P. Gordus, *Archaeological Chemistry*, Adv. Chem. No. 138, American Chemical Society, Washington, DC, 1974, pp. 124-147.]

A Figura 1-2 ilustra uma medida em porcentagem ponderal na aplicação da química analítica em arqueologia. O ouro e a prata são encontrados juntos na natureza. Os pontos na Figura 1-2 mostram a porcentagem ponderal de ouro em mais de 1 300 moedas de prata, cunhadas durante um período de 500 anos. Antes do ano 500 d.C., era raro que o teor de ouro fosse menor que 0,3% m/m. Por volta do ano 600 d.C. foram desenvolvidas técnicas para remover mais ouro da prata e, assim, algumas moedas passaram a ter menos que 0,02% m/m de ouro. Os quadrados na Figura 1-2 mostram as porcentagens para modernas falsificações conhecidas de peças fabricadas a partir de prata cujo teor de ouro é sempre menor do que aquele que era obtido nos anos de 200 a 500 d.C. A análise química torna fácil detectar essas falsificações.

Partes por Milhão e Partes por Bilhão

$$\text{ppm} = \frac{\text{massa de substância}}{\text{massa de amostra}} \times 10^6$$

$$\text{ppb} = \frac{\text{massa de substância}}{\text{massa de amostra}} \times 10^9$$

Pergunta O que significa uma parte por milhão?

Às vezes a composição pode ser expressa em **partes por milhão** (ppm) ou **partes por bilhão** (ppb), termos que significam gramas de substância por milhão ou bilhão de gramas de solução total ou de mistura total, respectivamente. Como a massa específica de uma solução aquosa diluída é próxima de 1,00 g/mL, *frequentemente se faz a equivalência 1 g de água = 1 mL de água*, embora essa equivalência seja apenas uma aproximação. Assim, 1 ppm corresponde a 1 µg/mL (= 1 mg/L), e 1 ppb = 1 ng/mL (= 1 µg/L). Para gases, ppm está mais comumente relacionado com volume do que com massa. O CO₂ atmosférico tem uma concentração próxima a 380 ppm, o que significa 380 µL de CO₂ por litro de ar. É melhor indicar as unidades para evitar confusão.

EXEMPLO Conversão de Partes por Bilhão em Molaridade

Os alcanos normais são hidrocarbonetos com a fórmula C_nH_{2n+2}. Os vegetais sintetizam seletivamente alcanos com número ímpar de átomos de carbono. A concentração de C₂₉H₆₀ na água da chuva no verão coletada em Hannover, Alemanha, é de 34 ppb. Encontre a molaridade do C₂₉H₆₀ e expresse a resposta com um prefixo da Tabela 1-3.

Solução Uma concentração de 34 ppb significa que existem 34 ng de C₂₉H₆₀ por grama de água da chuva, o que nos permite igualar a 34 ng/mL. Multiplicando nanogramas e mililitros por 1 000, obtém-se 34 µg de C₂₉H₆₀ por litro de água de chuva. A massa molecular do C₂₉H₆₀ é igual a 408,8 g/mol; assim, a molaridade é

$$\text{Molaridade do } \text{C}_{29}\text{H}_{60} \text{ na água da chuva} = \frac{34 \times 10^{-6} \text{ g/L}}{408,8 \text{ g/mol}} = 8,3 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Um prefixo apropriado na Tabela 1-3 é o nano (n), que é um múltiplo de 10⁻⁹:

$$8,3 \times 10^{-8} \text{ M} \left(\frac{1 \text{ nM}}{10^{-9} \text{ M}} \right) = 83 \text{ nM}$$

Teste a Você Mesmo Quantos ppm de C₂₉H₆₀ estão presentes em uma solução de 23 µM C₂₉H₆₀? (**Resposta:** 9,4 ppm)

1-3 Preparo de Soluções

Para preparar uma solução com uma molaridade desejada, pesamos a massa correta do reagente puro, dissolvemos esta massa no solvente em um *balão volumétrico* (Figura 1-3).

EXEMPLO Preparo de uma Solução com uma Molaridade Desejada

O sulfato de cobre(II) pentaidratado, CuSO₄ · 5H₂O, tem 5 mols de H₂O para cada mol de CuSO₄ no sólido cristalino. A massa formal do CuSO₄ · 5H₂O (= CuSO₄H₁₀) é 249,68 g/mol. (O sulfato de cobre(II) cristalino sem água de hidratação tem fórmula CuSO₄ e é chamado sal **anidro**.) Quantos gramas de CuSO₄ · 5H₂O devem ser dissolvidos em um balão volumétrico de 500 mL para preparar uma solução 8,00 mM de Cu²⁺?

Solução Uma solução 8,00 mM contém 8,00 × 10⁻³ mol/L. Precisamos de

$$8,00 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,5000 \text{ L} = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol de CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

nM = nanomols por litro



FIGURA 1-3 Um balão volumétrico contém um volume exato quando o nível do líquido é ajustado até o meio da marca existente no colo fino do balão. O uso deste balão está descrito na Seção 2-5.

A massa necessária de reagente é $(4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times (249,68 \text{ g/mol}) = 0,999 \text{ g}$.

Usando um balão volumétrico: O procedimento consiste em transferir 0,999 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sólido para um balão volumétrico de 500 mL, adicionar cerca de 400 mL de água destilada e agitar até a total dissolução do sólido. Diluir então com água destilada até atingir a marca de 500 mL e inverter o balão várias vezes para garantir a homogeneização completa.

Teste a Você Mesmo Calcule a massa formal do CuSO_4 anidro. Quantos gramas devem ser dissolvidos em 250,0 mL para preparar uma solução 16,0 mM? (**Resposta:** 159,61 g/mol, 0,638 g).

Diluição

Soluções diluídas podem ser preparadas a partir de soluções concentradas. Um determinado volume de uma solução concentrada é transferido para um recipiente limpo e, então, diluído para o volume final desejado. Uma vez que o número de mols de reagente em V litros contendo M mols por litro de reagente é o produto $M \times V = \text{mol/L} \times \text{L}$, podemos igualar o número de mols nas soluções concentrada (conc) e diluída (dil):

Fórmula de diluição:

$$\underbrace{M_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}}}_{\substack{\text{Número de mols} \\ \text{existentes na solu-} \\ \text{ção concentrada}}} = \underbrace{M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}}_{\substack{\text{Número de mols} \\ \text{presentes na solu-} \\ \text{ção diluída}}} \quad (1-3)$$

Na Equação 1-3, você pode usar quaisquer unidades de concentração por volume (como mmol/L ou g/mL) e quaisquer unidades de volume (como mL ou μL), desde que você empregue as mesmas unidades em ambos os lados da equação. Normalmente emprega-se mL para volume.

EXEMPLO Preparo de uma Solução de HCl 0,100 M

A molaridade do HCl “concentrado” que é vendido para uso em laboratório é aproximadamente 12,1 M. Quantos mililitros deste reagente devem ser diluídos para se preparar 1,00 L de HCl 0,100 M?

Solução A fórmula de diluição resolve este problema diretamente:

$$M_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} \\ (12,1 \text{ M})(x \text{ mL}) = (0,100 \text{ M})(1\,000 \text{ mL}) \Rightarrow x = 8,26 \text{ mL}$$

Para preparar a solução de HCl 0,100 M, diluiremos 8,26 mL de HCl concentrado até 1,000 L. A concentração não será exatamente 0,100 M porque o reagente não é exatamente 12,1 M. A tabela na contracapa deste livro fornece volumes de reagentes comuns necessários para preparar soluções de concentração 1,0 M.

Teste a Você Mesmo Com base na informação na contracapa deste livro, calcule quantos mL de ácido nítrico 70,4% m/m devem ser diluídos a 0,250 L para preparar uma solução de HNO_3 3,00 M? (**Resposta:** 47,5 mL)

O símbolo \Rightarrow deve ser lido como “**implica que**”.

EXEMPLO Um Cálculo Mais Complicado de Diluição

Uma solução de amônia em água é chamada de “hidróxido de amônio” devido ao equilíbrio



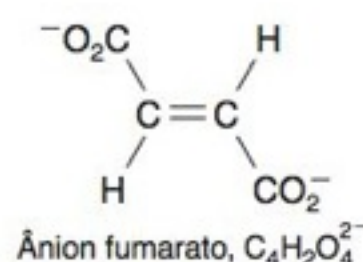
A massa específica do hidróxido de amônio concentrado, que contém 28,0% m/m de NH_3 , é 0,899 g/mL. Que volume desse reagente deve ser diluído para preparar 500,0 mL de uma solução de NH_3 0,250 M?

Solução Para usar a Equação 1-3, precisamos saber a molaridade do reagente concentrado. A solução contém 0,899 g por mililitro e possui 0,280 g de NH_3 por grama de solução (28,0% m/m), de modo que podemos escrever

$$\text{Molaridade de NH}_3 = \frac{899 \frac{\text{g de solução}}{\text{L}} \times 0,280 \frac{\text{g de NH}_3}{\text{g de solução}}}{17,03 \frac{\text{g de NH}_3}{\text{mol de NH}_3}} = 14,8 \text{ M}$$

Em uma reação química, as espécies que aparecem no lado esquerdo da equação são chamadas **reagentes**, e as espécies que aparecem no lado direito são chamadas de **produtos**. Na Reação 1-4, o NH_3 é um reagente e o NH_4^+ é um produto.

Estequiometria é o cálculo das quantidades de substâncias que participam de uma reação química. É uma palavra oriunda dos vocábulos gregos *stoicheion* (componentes mais simples) e *metiri* (medir).



A unidade de massa fórmula (MF) é g/mol.

$\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ significa que o Fe_2O_3 é um sólido. Outras abreviações para fases são (l) para líquido, (g) para gás, e (aq) para aquoso (significando "dissolvido em água").

O símbolo ~ deve ser lido como "aproximadamente".

$$\text{número de mols} = \frac{\text{gramas}}{\text{gramas por mol}} = \frac{\text{gramas}}{\text{massa fórmula}}$$

Agora, podemos determinar o volume necessário da solução de NH_3 14,8 M para preparar 500 mL de NH_3 0,250 M:

$$M_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$14,8 \text{ M} \times V_{\text{conc}} = 0,250 \text{ M} \times 500,0 \text{ mL} \Rightarrow V_{\text{conc}} = 8,46 \text{ mL}$$

O procedimento correto é colocar 8,46 mL do reagente concentrado em um balão volumétrico de 500 mL, adicionar cerca de 400 mL de água e agitar para misturar. Em seguida, diluir com água exatamente até a marca de 500 mL e inverter o balão fechado várias vezes para homogeneizar bem.

Teste a Você Mesmo A partir da massa específica do HNO_3 70,4% m/m, encontrada na contracapa deste livro, calcule a molaridade do HNO_3 . (**Resposta:** 15,8 M)

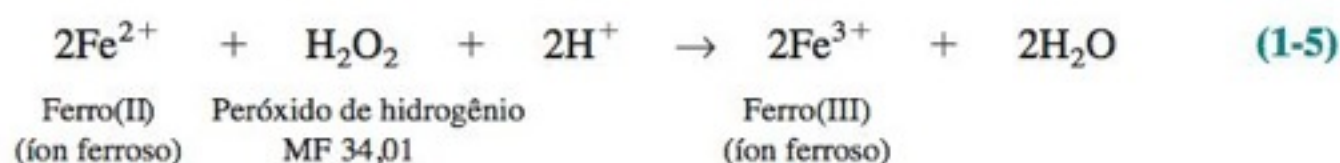
1-4 Cálculos Estequiométricos para Análise Gravimétrica

A análise química baseada na pesagem de um produto final é denominada **análise gravimétrica**. O ferro existente em um comprimido de suplemento alimentar pode ser medido a partir da dissolução deste último e na conversão do ferro em Fe_2O_3 sólido. A partir da massa do Fe_2O_3 , podemos calcular a massa de ferro no comprimido original.

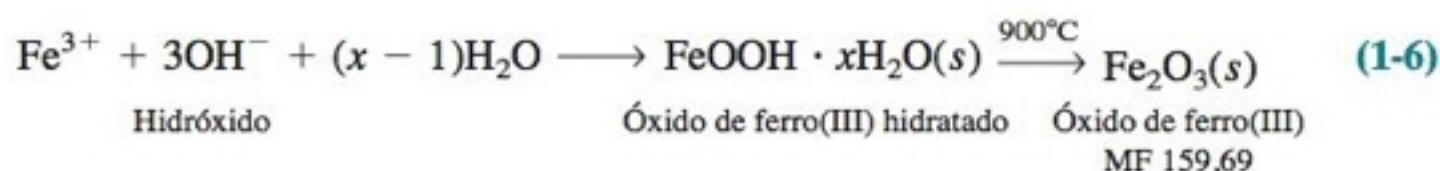
Apresentamos a seguir as etapas deste procedimento:

Etapla 1 Comprimidos contendo fumarato de ferro(II) ($\text{Fe}^{2+} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$) e um aglutinante inerte são misturados com 150 mL de HCl 0,100 M para dissolver o Fe^{2+} . A solução é filtrada para remover o aglutinante insolúvel.

Etapla 2 O ferro(II), presente no líquido límpido, é oxidado a ferro(III) com excesso de peróxido de hidrogênio:



Etapla 3 Adiciona-se hidróxido de amônio para precipitar o óxido de ferro(III) hidratado, que é um gel. O gel é filtrado e aquecido em um forno para convertê-lo no sólido puro Fe_2O_3 .



Faremos agora alguns cálculos práticos de laboratório para essa análise.

EXEMPLO Quantos Comprimidos Devemos Analisar?

Em uma análise gravimétrica, precisamos obter produto suficiente para realizar com exatidão uma pesagem. Cada comprimido de um suplemento alimentar contém ~15 mg de ferro. Quantos comprimidos devem ser analisados para fornecer 0,25 g do produto Fe_2O_3 ?

Solução Podemos responder a essa pergunta se conhecermos quantos gramas de ferro estão contidos em 0,25 g de Fe_2O_3 . A massa fórmula do Fe_2O_3 é 159,69 g/mol, então 0,25 g é igual a

$$\text{número de mols de } \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,25 \text{ g}}{159,69 \text{ g/mol}} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Cada mol de Fe_2O_3 possui 2 mol de Fe, logo 0,25 g de Fe_2O_3 contém

$$1,6 \times 10^{-3} \text{ mol de } \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{2 \text{ mol de Fe}}{1 \text{ mol de } \text{Fe}_2\text{O}_3} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol de Fe}$$

A massa de Fe é

$$3,2 \times 10^{-3} \text{ mol de Fe} \times \frac{55,845 \text{ g de Fe}}{\text{mol de Fe}} = 0,18 \text{ g de Fe}$$

Se cada comprimido contém 15 mg de Fe, o número de comprimidos necessário é

$$\text{Número de comprimidos} = \frac{0,18 \text{ g de Fe}}{0,015 \text{ g de Fe/comprimido}} = 12 \text{ comprimidos}$$

Teste a Você Mesmo Se cada comprimido fornece ~20 mg de ferro, quantos comprimidos devem ser analisados para se obter ~0,50 g de Fe_2O_3 ? (**Resposta:** 18)

Na tabela periódica no início deste livro, encontra-se que a massa atômica do Fe é 55,845 g/mol.

EXEMPLO Quanto de H_2O_2 É Necessário?

Qual a massa de uma solução de H_2O_2 a 3,0% m/m é necessária para fornecer um excesso de reagente de 50% para a Reação 1-5 com 12 comprimidos de um suplemento alimentar contendo ferro?

Solução Doze comprimidos fornecem $12 \text{ comprimidos} \times (0,015 \text{ g Fe}^{2+}/\text{comprimido}) = 0,18 \text{ g de Fe}^{2+}$, ou $(0,18 \text{ g de Fe}^{2+})/(55,845 \text{ g de Fe}^{2+}/\text{mol de Fe}^{2+}) = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol de Fe}^{2+}$. A Reação 1-5 requer 1 mol de H_2O_2 para cada 2 mol de Fe^{2+} . Portanto, $3,2 \times 10^{-3} \text{ mol de Fe}^{2+}$ necessitam de $(3,2 \times 10^{-3} \text{ mol de Fe}^{2+})(1 \text{ mol de H}_2\text{O}_2/2 \text{ mol de Fe}^{2+}) = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol de H}_2\text{O}_2$. Um excesso de 50% significa que queremos usar 1,50 vez a quantidade estequiométrica: $(1,50)(1,6 \times 10^{-3} \text{ mol de H}_2\text{O}_2) = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol de H}_2\text{O}_2$. A massa fórmula do H_2O_2 é 34,01 g/mol, então a massa necessária de H_2O_2 puro é $(2,4 \times 10^{-3} \text{ mol})(34,01 \text{ g/mol}) = 0,082 \text{ g}$. Mas o peróxido de hidrogênio está disponível como uma solução a 3,0% m/m, de modo que a massa necessária da solução é

$$\text{Massa de solução de H}_2\text{O}_2 = \frac{0,082 \text{ g H}_2\text{O}_2}{0,030 \text{ g de H}_2\text{O}_2/\text{g de solução}} = 2,7 \text{ g de solução}$$

Teste a Você Mesmo Qual é a massa de solução de H_2O_2 a 3,0% m/m necessária para fornecer um excesso de reagente de 25% para a Reação 1-5 com 12 comprimidos de suplemento alimentar contendo ferro? (**Resposta:** 2,3 g)

$$\text{Mols} = \frac{\text{gramas}}{\text{massa fórmula}} = \frac{\text{g}}{\text{g/mol}}$$

Essa relação nunca deve ser esquecida.

EXEMPLO O Cálculo Gravimétrico

A massa final de Fe_2O_3 isolado no fim do experimento, descrito no exemplo anterior, foi de 0,277 g. Qual é a massa média de ferro por comprimido de suplemento alimentar?

Solução O número de mols de Fe_2O_3 é $(0,277 \text{ g})/(159,69 \text{ g/mol}) = 1,73 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Existem 2 mol de Fe por fórmula unitária, assim o número de mols de Fe no produto é

$$(1,73 \times 10^{-3} \text{ mol de Fe}_2\text{O}_3) \left(\frac{2 \text{ mol de Fe}}{1 \text{ mol de Fe}_2\text{O}_3} \right) = 3,47 \times 10^{-3} \text{ mol de Fe}$$

A massa de Fe é $(3,47 \times 10^{-3} \text{ mol de Fe})(55,845 \text{ g de Fe/mol de Fe}) = 0,194 \text{ g de Fe}$. Então, cada um dos 12 comprimidos contém uma massa média de $(0,194 \text{ g de Fe})/12 = 0,0161 \text{ g} = 16,1 \text{ mg}$.

Teste a Você Mesmo Se a massa isolada de Fe_2O_3 fosse 0,300 g, qual seria a massa média de ferro por comprimido? (**Resposta:** 17,5 mg)

Guarde todos os algorismos disponíveis em sua calculadora durante os cálculos intermediários. O resultado do produto $1,73 \times 2$ não é 3,47. Entretanto, com os algorismos extras existentes na calculadora, a resposta é 3,47.

1-5 Introdução às Titulações

Os procedimentos nos quais determinamos o volume de reagente necessário para reagir com o *analito* (a substância que está sendo determinada) são denominados **análise volumétrica**. Uma **titulação** é uma modalidade de análise volumétrica, na qual pequenos volumes da solução de reagente — o **titulante** — são adicionados ao analito (titulado) até que a reação termine. A partir da quantidade de titulante usada, podemos calcular a quantidade de analito presente. O titulante normalmente é transferido de uma *bureta*, que é um tubo de vidro com marcas que indicam volume (Figura 1-4). Cada adição de titulante é consumida rápida e completamente pelo analito até que esse se esgote.

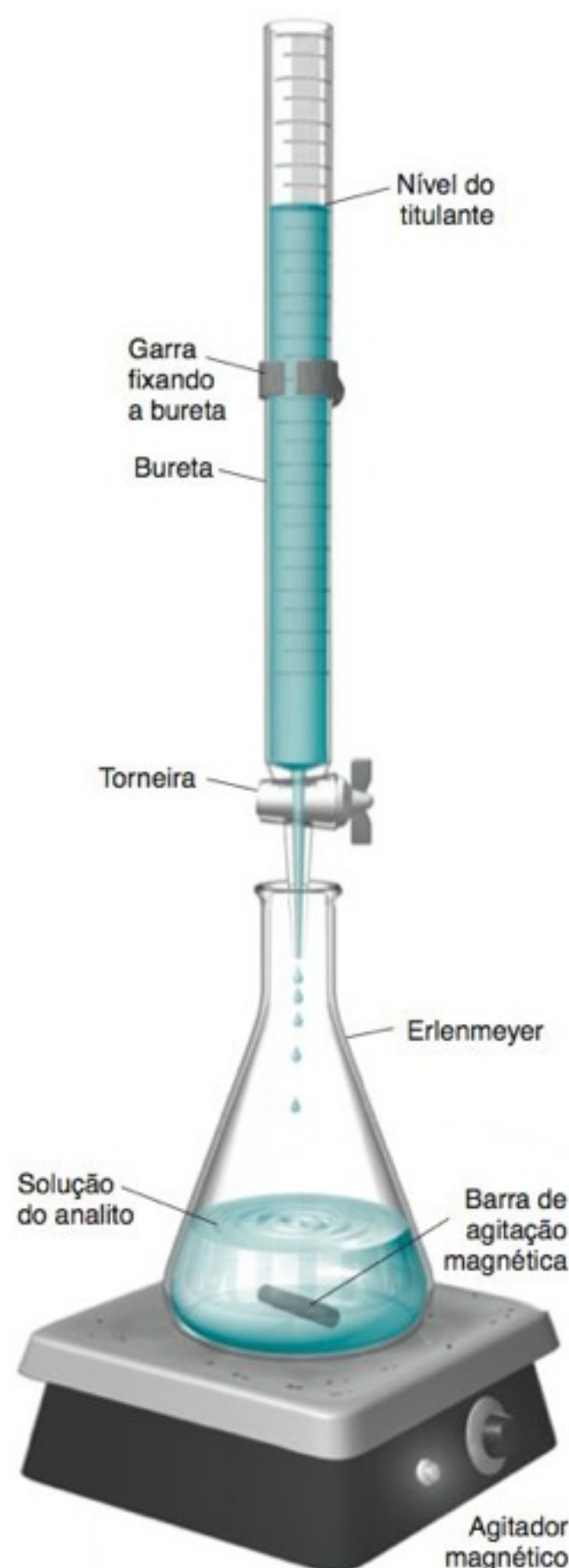
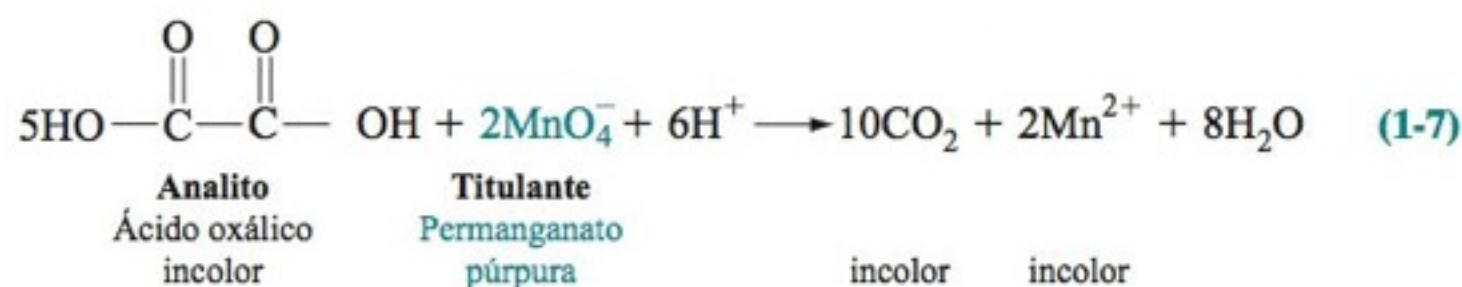


FIGURA 1-4 Montagem típica para uma titulação. O analito está contido no erlenmeyer, e o titulante, na bureta. A barra de agitação é um ímã recoberto com teflon, que é inerte para a maioria das soluções. A barra gira devido a um ímã rotatório existente dentro do motor do agitador magnético. As buretas são descritas na Seção 2-4.

O **ponto de equivalência** ocorre quando a quantidade de titulante adicionado é a quantidade exata necessária para a reação estequiométrica com o analito. Por exemplo, 5 mols de ácido oxálico reagem com 2 mol de permanganato em solução ácida quente:



Se a solução desconhecida contém 5,000 mmol de ácido oxálico, o ponto de equivalência é alcançado quando 2,000 mmol de MnO_4^- tiverem sido adicionados.

O ponto de equivalência é o resultado ideal (teórico) que procuramos em uma titulação. O que realmente medimos é o **ponto final**, indicado pela mudança súbita em uma propriedade física da solução. Na Reação 1-7, um ponto final conveniente é o aparecimento repentino da cor púrpura do permanganato no erlenmeyer. Antes do ponto de equivalência, o permanganato é consumido pelo ácido oxálico, e a solução titulada permanece incolor. Após o ponto de equivalência, o MnO_4^- que é adicionado não reage e, portanto, vai se acumulando até que atinge uma quantidade suficiente para que seja observado. O *primeiro vestígio* de cor púrpura indica o ponto final. Quanto melhor forem os olhos do operador, mais o ponto final, que é medido experimentalmente, se aproxima do ponto de equivalência. No exemplo que consideramos, o ponto final não é exatamente igual ao ponto de equivalência, pois é necessário mais MnO_4^- para surgir a cor púrpura do que o necessário para reagir com o ácido oxálico.

Os métodos para determinar quando o analito foi consumido incluem: (1) a detecção de uma súbita mudança na diferença de potencial ou na corrente elétrica, entre um par de eletrodos, (2) o monitoramento da absorção de luz pelos reagentes e produtos, e (3) a observação da mudança de cor de um indicador. Um **indicador** é um composto com uma propriedade física (normalmente a cor) que muda abruptamente próximo ao ponto de equivalência. A mudança é causada pelo desaparecimento do analito ou pelo aparecimento de um excesso de titulante.

A diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência é o inevitável **erro de titulação**. Podemos estimar o erro de titulação com uma **titulação em branco**, na qual o mesmo procedimento é executado *sem* a presença do analito. Por exemplo, podemos titular uma solução que não contém ácido oxálico para ver quanto MnO_4^- é necessário para que se observe uma cor púrpura. Esse volume de MnO_4^- é, então, subtraído do volume usado na titulação analítica.

A validade de um resultado analítico depende do conhecimento da quantidade de um dos reagentes usados. Se um titulante é preparado pela dissolução de uma quantidade pesada de reagente puro em um volume conhecido de solução, então sua concentração pode ser calculada. Nesse caso, chamamos o reagente de **padrão primário**, porque é suficientemente puro para ser pesado e usado diretamente. Um padrão primário deve ser 99,9% puro, ou mais. Não deve se decompor quando estocado em condições normais e ser estável quando é seco sob aquecimento ou sob vácuo. Este último requisito decorre de que a secagem é necessária para remover traços de água adsorvida da atmosfera. Padrões primários para vários elementos são dados no Apêndice K. O Boxe 1-1 discute a pureza dos reagentes.

Muitos reagentes usados como titulantes, por exemplo, o HCl , não estão disponíveis como padrões primários. Nessas circunstâncias, usa-se uma solução contendo aproximadamente a concentração desejada para titular um padrão primário. Por meio desse procedimento, chamado **padronização**, determinamos a concentração do titulante para a análise. Dizemos então que o titulante é uma **solução-padrão**. A validade do resultado analítico depende, em última análise, do conhecimento da composição de algum padrão primário. O oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) é um padrão primário comercialmente disponível para gerar ácido oxálico, empregado na padronização do permanganato de acordo com a Reação 1-7.

Em uma **titulação direta**, o titulante é adicionado ao analito até que a reação esteja completa. Algumas vezes, é mais conveniente realizar uma **titulação de retorno**, na qual um *excesso* conhecido de um reagente-padrão é adicionado ao analito. (Um reagente “padrão” é aquele cuja concentração é conhecida.) Então um segundo reagente-padrão é usado para titular o excesso do primeiro reagente. Titulações de retorno são usadas quando o ponto final da titulação de retorno é mais claro do que o ponto final da titulação direta ou quando um excesso do primeiro reagente é necessário para a reação completa com o analito. Para constatar a diferença entre as titulações direta e de retorno, considere primeiro a adição de permanganato a uma amostra de ácido oxálico, na Reação 1-7; essa reação é uma titulação direta. Para fazer uma titulação de retorno, um *excesso* conhecido de permanga-

BOXE 1-1 Reagentes Químicos e Padrões Primários

Reagentes químicos são vendidos com vários graus de pureza. Na química analítica, usam-se normalmente nos EUA substâncias químicas de **grau analítico**, que satisfazem as exigências de pureza fixadas pelo Comitê de Reagentes Analíticos da Sociedade Americana de Química (sigla em inglês ACS).² Algumas vezes, o “grau analítico” é suficiente para satisfazer os padrões de pureza fixados pelo fabricante. Uma análise do lote para as impurezas especificadas deve aparecer no frasco do reagente. Por exemplo, apresenta-se a seguir a análise de um lote de sulfato de zinco:

ZnSO ₄	Reagente da ACS	Análise do Lote:
Ensaio: 100,6	Fe: 0,000 5%	Ca: 0,001 %
Matéria insolúvel: 0,002 %	Pb: 0,002 8%	Mg: 0,000 3%
pH da solução a 5%, a 25°C: 5,6	Mn: 0,6 ppm	K: 0,002 %
Amônio: 0,000 8 %	Nitrato: 0,000 4%	Na: 0,003 %
Cloreto: 1,5 ppm		

O valor de ensaio de 100,6% significa que uma análise específica para um dos componentes principais produziu 100,6% do valor teórico. Por exemplo, se o ZnSO₄ está contaminado com Zn(OH)₂, que tem uma massa molecular menor, o ensaio para o Zn²⁺ fornecerá um valor maior do que o valor para o ZnSO₄ puro. Reagentes químicos menos puros são geralmente inadequados para o uso em química analítica, sendo usualmente conhecidos como “quimicamente puro”, “prático”, “purificado” ou “técnico”.

Alguns reagentes químicos são vendidos com uma pureza suficientemente alta para serem usados como *padrão primário*. Enquanto o dicromato de potássio, para uso normal em laboratório, tem uma pureza de ≥ 99,0%, o K₂Cr₂O₇, padrão primário, deve estar no intervalo de 99,95-100,05%. Os padrões primários devem ser indefinidamente estáveis.

Para **análise de traços** (análise de espécies em nível de ppm ou menor), as impurezas nos reagentes químicos devem ser extremamente baixas. Para esse propósito, dissolvemos as amostras usando ácidos de pureza muito alta e de custo elevado, como o HNO₃ ou o HCl com a especificação “para análise de traços”. Temos que prestar muita atenção nos reagentes e nos recipientes cujos níveis de impureza possam ser maiores que a quantidade de analito que queremos determinar.

Para garantir a pureza dos reagentes químicos, devemos adotar os seguintes procedimentos:

- Evitamos colocar a espátula dentro do frasco do reagente. Em vez disso, despejamos a substância química em um recipiente limpo (ou sobre um papel adequado para ser pesado) e manipulamos o reagente químico a partir do recipiente limpo.
- Nunca colocamos o reagente químico que sobrou de volta ao seu frasco.
- Fechamos o frasco tão logo tenhamos terminado de manipular o reagente. Com isso, evitamos que ele se contamine com poeira.
- Nunca colocamos a tampa de vidro do frasco de um reagente líquido na bancada do laboratório. Seguramos a tampa ou a colocamos em um lugar limpo (como um bécher limpo) enquanto manipulamos o reagente.
- Armazenamos os reagentes químicos em um lugar fresco e escuro, ao abrigo da luz solar.

nato será adicionado para consumir o ácido oxálico. Então o excesso de permanganato poderá ser titulado com uma solução-padrão de Fe²⁺ para medir quanto de permanganato sobrou após a reação com o ácido oxálico.

Em **titulações gravimétricas**, o titulante é medido por massa, e não por volume. A concentração do titulante é expressa em número de mols de reagente por quilograma de solução. A precisão é melhorada de 0,3%, obtida em uma bureta, para 0,1%, usando-se uma balança. “As titulações gravimétricas devem se tornar o método preferencial, e a vidraria volumétrica deverá ser vista somente em museus.”³

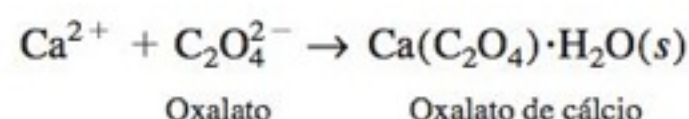
1-6 Cálculos Volumétricos

Eis um exemplo que ilustra os cálculos estequiométricos em análises volumétricas. A etapa principal é relacionar o número de mols do titulante ao número de mols do analito.

EXEMPLO Padronização do Titulante Seguida da Análise de uma Amostra Desconhecida

O teor de cálcio na urina pode ser determinado da seguinte maneira:

Etapa 1 O Ca²⁺ é precipitado como oxalato de cálcio em uma solução alcalina:



Etapa 2 Em seguida, o precipitado é lavado com água gelada para remover o oxalato livre. O sólido é dissolvido em ácido, que libera Ca²⁺ e H₂C₂O₄ em solução.

Etapa 3 A solução é aquecida a 60°C e titulada com permanganato de potássio padronizado até que seja observada a cor púrpura, indicando o ponto final da Reação 1-7.

Mantenha todos os algarismos em sua calculadora durante as etapas de um cálculo. O Capítulo 3 discute o arredondamento para o número correto de algarismos significativos ao fim do processo. Faça o arredondamento somente no resultado final.

A Reação 1-7 requer 2 mol de MnO_4^- para 5 mol de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Observe que $\frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$ é o mesmo que $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

A Reação 1-7 requer 5 mol de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ para 2 mol de MnO_4^- .

Padronização Suponha que 0,356 2 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sejam dissolvidos em um balão volumétrico de 250,0 mL. Se 10,00 mL dessa solução consumiram 48,36 mL de solução de KMnO_4 para serem titulados de acordo com a Reação 1-7, qual é a concentração molar da solução de permanganato?

Solução A concentração da solução de oxalato é

$$\frac{0,356\ 2\ \text{g de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / (134,00\ \text{g de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{mol})}{0,250\ 0\ \text{L}} = 0,010\ 63_3\ \text{M}$$

O número de mols de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ em 10,00 mL é $(0,010\ 63_3\ \text{mol/L})(0,010\ 00\ \text{L}) = 1,063_3 \times 10^{-4}\ \text{mol} = 0,106\ 3_3\ \text{mmol}$. A Reação 1-7 requer 2 mol de permanganato para reagir com 5 mol de oxalato; então o número de mols de MnO_4^- consumidos será

$$\text{Mols de MnO}_4^- = \left(\frac{2\ \text{mol de MnO}_4^-}{5\ \text{mol de C}_2\text{O}_4^{2-}} \right) (\text{mol de C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0,042\ 53_1\ \text{mmol}$$

A concentração de MnO_4^- no titulante é, portanto,

$$\text{Molaridade de MnO}_4^- = \frac{0,042\ 53_1\ \text{mmol}}{48,36\ \text{mL}} = 8,794_7 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

Análise de uma Amostra Desconhecida O cálcio em 5,00 mL de uma amostra de urina foi precipitado com $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, redissolvido e consumiu 16,17 mL da solução-padrão de MnO_4^- . Determine a concentração de Ca^{2+} na urina.

Solução Em 16,17 mL de MnO_4^- existem $(0,016\ 17\ \text{L})(8,794_7 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}) = 1,422_1 \times 10^{-5}\ \text{mol}$ de MnO_4^- . Essa quantidade irá reagir com

$$\text{Mols de C}_2\text{O}_4^{2-} = \left(\frac{5\ \text{mol de C}_2\text{O}_4^{2-}}{2\ \text{mol de MnO}_4^-} \right) (\text{mol de MnO}_4^-) = 0,035\ 55_3\ \text{mmol}$$

Uma vez que há um íon oxalato para cada íon cálcio no $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, deverá haver 0,035 55₃ mmol de Ca^{2+} em 5,00 mL de urina:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,035\ 55_3\ \text{mmol}}{5,00\ \text{mL}} = 0,007\ 11_1\ \text{M}$$

Teste a Você Mesmo Na padronização, 10,00 mL de solução de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ consumiram 39,17 mL de KMnO_4 . Encontre a molaridade do KMnO_4 . A amostra desconhecida consumiu 14,44 mL de MnO_4^- . Encontre $[\text{Ca}^{2+}]$ na urina. (**Resposta:** $1,086 \times 10^{-3}\ \text{M}$, $7,840 \times 10^{-3}\ \text{M}$)

Termos Importantes

Termos que são apresentados em **negrito>** no capítulo e que são definidos também no Glossário.

abscissa
análise de traços
análise gravimétrica
análise volumétrica
anidro
concentração
concentração formal
eletrólito
erro de titulação
estequiometria
indicador

litro
massa atômica
massa específica
massa fórmula
massa molecular
mol
molalidade
molaridade
ordenada
padrão primário
padronização

ponto de equivalência
ponto final
porcentagem em volume
porcentagem ponderal
ppb (partes por bilhão)
ppm (partes por milhão)
produto
reagente
reagente químico de grau analítico
solução-padrão

soluto
solvente
titulação
titulação de branco
titulação de retorno
titulação direta
titulação gravimétrica
titulante
unidades do SI

Resumo

As unidades básicas do sistema SI incluem: metro (m), quilograma (kg), segundo (s), ampère (A), kelvin (K) e mol (mol). As grandezas derivadas, como a força (newton, N), a pressão (pascal, Pa) e a energia (joule, J), podem ser expressas em termos das unidades básicas. Nos cálculos, as unidades devem ser manipuladas juntamente com os números. Prefixos, como quilo e mili são usados para designar múltiplos de unidades. Normalmente, a concentração é expressa como molaridade (número de mols de soluto por litro de solução), molalidade (número de mols de soluto por quilograma de solvente), concentração formal (unidades de fórmula por litro), composição percentual e partes por milhão. Para calcular as quantidades de reagentes necessárias para preparar soluções, a relação $M_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$ é útil, pois ela iguala o número de mols do reagente, retirado de uma solução estoque, ao número de mols transferidos para uma nova solução. Devemos ser capazes de usar as relações estequiométricas para calcular as massas ou volumes necessários de reagentes para as reações químicas. A partir da massa do produto de uma reação, devemos ser capazes de calcular quanto de reagente foi consumido.

Exercícios

As soluções completas dos *Exercícios* são fornecidas no fim do livro, enquanto, para os *Problemas*, somente são dadas as respostas numéricas. Os *Exercícios*, normalmente, cobrem a maioria das principais ideias de cada capítulo.

1-A. Uma solução com um volume final de 500,0 mL foi preparada pela dissolução de 25,00 mL de metanol (CH_3OH , massa específica = 0,791 4 g/mL) em clorofórmio.

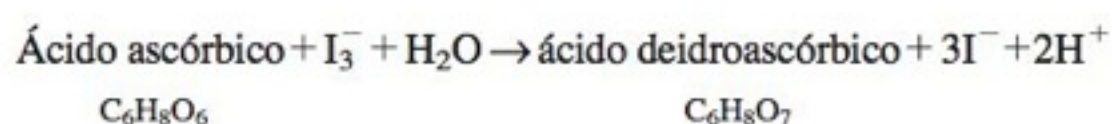
- (a) Calcule a *molaridade* do metanol na solução.
(b) Se a massa específica da solução é 1,454 g/mL, calcule a *molalidade* do metanol.

1-B. Uma solução de 48,0% m/m de HBr em água possui massa específica de 1,50 g/mL.

- (a) Calcule a concentração formal de HBr.
(b) Que massa de solução contém 36,0 g de HBr?
(c) Que volume de solução contém 233 mmols de HBr?
(d) Qual o volume necessário dessa solução para preparar 0,250 L de HBr 0,160 M?

1-C. Uma solução contém 12,6 ppm de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dissolvido (que se dissocia em $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$). Calcule a concentração de NO_3^- em partes por milhão.

1-D. O ácido ascórbico (vitamina C, Seção 15.7) reage com I_3^- de acordo com a equação



O amido é usado como um indicador na reação. O ponto final é indicado pelo aparecimento de um complexo amido-iodo, de

O volume do reagente titulante necessário para uma reação estequiométrica do analito é medido na análise volumétrica. O ponto estequiométrico da reação é chamado de ponto de equivalência. O que medimos pela mudança abrupta de uma propriedade física (como a cor de um indicador ou o potencial de um eletrodo) é o ponto final. A diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência é um erro de titulação. Esse erro pode ser reduzido subtraindo-se o resultado de uma titulação em branco (em que se usa o mesmo procedimento que na titulação do analito, mas esse não está presente) ou pela padronização do titulante, utilizando-se a mesma reação e um volume similar aos usados para o analito.

A validade do resultado analítico depende do conhecimento da quantidade de um padrão primário. Uma solução com uma concentração aproximadamente desejada pode ser padronizada pela titulação de um padrão primário. Em uma titulação direta, o titulante é adicionado ao analito até que a reação se complete. Em uma titulação de retorno, um excesso conhecido de reagente é adicionado ao analito, e o excesso é titulado com um segundo reagente-padrão. Os cálculos na análise volumétrica relacionam um número de mols conhecido de titulante ao número de mols desconhecido do analito.

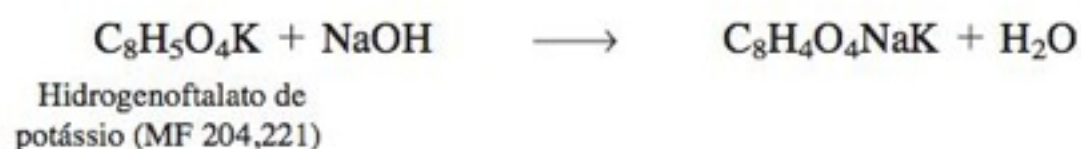
cor azul intensa, quando a primeira fração da gota de I_3^- , que não reage, permanece em solução.

(a) Use os valores de massas atômicas da tabela periódica que se encontra no início do livro para encontrar a massa fórmula do ácido ascórbico.

(b) Se 29,41 mL de uma solução de I_3^- são necessários para reagir com 0,197 0 g de ácido ascórbico puro, qual a molaridade da solução de I_3^- ?

(c) Um tablete de vitamina C contendo ácido ascórbico mais um excipiente foi pulverizado, e 0,424 2 g foram titulados por 31,63 mL de I_3^- . Determine a porcentagem em massa de ácido ascórbico no tablete.

1-E. Uma solução de NaOH foi padronizada pela titulação de uma quantidade conhecida de hidrogenoftalato de potássio, um padrão primário (Seção 10.6):



O NaOH foi então usado para determinar a concentração de uma solução desconhecida de H_2SO_4 :



(a) A titulação de 0,824 g de hidrogenoftalato de potássio consumiu 38,314 g de solução de NaOH para atingir o ponto final, detectado usando-se a fenolftaleína como indicador. Determine a concentração de NaOH (número de mols de NaOH/kg de solução).

(b) Uma alíquota de 10,00 mL de uma solução de H_2SO_4 consumiu 57,911 g de solução de NaOH para atingir o ponto final usando a fenolftaleína como indicador. Determine a molaridade do H_2SO_4 .

Problemas

Unidades e Conversões

1-1. (a) Escreva as unidades SI de comprimento, massa, tempo, corrente elétrica, temperatura e quantidade de substância; escreva as abreviaturas para cada uma delas.

(b) Escreva as unidades e símbolos para frequência, força, pressão, energia e potência.

1-2. Escreva os nomes e as abreviaturas para cada prefixo de 10^{-24} até 10^{24} . Que abreviaturas são escritas com letras maiúsculas?

1-3. Escreva o nome e o número representado por cada símbolo visto a seguir. Por exemplo, para kW você deverá escrever kW = quilowatt = 10^3 watts.

- | | | | |
|--------|--------|--------|---------|
| (a) mW | (c) kΩ | (e) TJ | (g) fg |
| (b) pm | (d) μF | (f) ns | (h) dPa |

1-4. Expresse as quantidades a seguir com as abreviaturas para as unidades e prefixos das Tabelas 1-1 até 1-3.

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| (a) 10^{-13} joules | (d) 10^{-10} metros |
| (b) $4,317\,28 \times 10^{-8}$ farads | (e) $2,1 \times 10^{13}$ watts |
| (c) $2,997\,9 \times 10^{14}$ hertz | (f) $48,3 \times 10^{-20}$ mols |

1-5. Durante os anos 1980 a emissão média de carbono originada pela queima de combustíveis fósseis na Terra foi de 5,4 petagramas (Pg) de carbono por ano, na forma de CO_2 .⁴

- (a)** Quantos kg de C foram lançados na atmosfera a cada ano?
(b) Quantos kg de CO_2 foram lançados na atmosfera a cada ano?
(c) Uma tonelada métrica é igual a 1 000 kg. Quantas toneladas métricas de CO_2 foram lançadas na atmosfera por ano? Se havia 5 bilhões de habitantes na Terra, quantas toneladas métricas de CO_2 foram produzidas por habitante?

1-6. Quantos joules por segundo e quantas calorias por hora são produzidos por uma máquina de 100,0 cavalos-vapor?

1-7. Uma mulher com 120 libras que trabalha em um escritório consome cerca de $2,2 \times 10^3$ kcal/dia, enquanto a mesma mulher escalando uma montanha necessita de $3,4 \times 10^3$ kcal/dia.

- (a)** Expresse esses números em termos de joules por segundo por quilograma de massa corpórea (= watts por quilograma).
(b) Quem consome mais potência (watts), a funcionária que trabalha no escritório ou uma lâmpada de 100 W?

1-8. Quantos joules por segundo (J/s) são gastos por uma máquina que consome $5,00 \times 10^3$ unidades térmicas britânicas por hora (Btu/h)? Quantos watts (W) essa máquina consome?

1-9. A tabela a seguir mostra a eficiência dos motores de diversos automóveis.

Modelo de carro	Consumo de combustível (L/100 km)	Emissão de CO_2 (g CO_2 /km)
Motores a gasolina		
Peugeot 107	4,6	109
Audi Cabriolet	11,1	266
Chevrolet Tahoe	14,6	346
Motores a diesel		
Peugeot 107	4,1	109
Audi Cabriolet	8,4	223

FONTE: M. T. Oliver-Hoyo e G. Pinto "Using the Relationship Between Vehicle Fuel Consumption and CO_2 Emissions to Illustrate Chemical Principles", *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 218.

(a) Uma milha corresponde a 5 280 pés e um pé equivale a 12 polegadas. Use a Tabela 1-4 para determinar quantas milhas existem em 1 km.

(b) O motor a gasolina do modelo Peugeot 107 consome 4,6 L de combustível para cada 100 km. Expresse a eficiência da combustão em milhas por galão. Um galão líquido americano contém 3,785 4 L.

(c) O motor a diesel do Cabriolet é mais eficiente do que o motor a gasolina do mesmo automóvel. Quantas toneladas métricas de CO_2 são produzidas pelos motores a gasolina e a diesel do Cabriolet após rodarem 15 000 milhas? Uma tonelada métrica equivale a 1 000 kg.

1-10. A lei de Newton estabelece que força = massa \times aceleração. Também sabemos que energia = força \times distância e que pressão = força/área. A partir dessas relações, deduza as dimensões de newtons, joules e pascais em termos das unidades fundamentais do SI na Tabela 1-1. Confira sua resposta na Tabela 1-2.

1-11. A precipitação de poeira em Chicago ocorre a uma taxa de $65 \text{ mg m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Os principais elementos metálicos presentes nessa poeira são Al, Mg, Cu, Zn, Mn e Pb.⁵ O Pb se acumula em uma taxa de $0,03 \text{ mg m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Quantas toneladas métricas (1 tonelada métrica = 1 000 kg) de Pb se depositam em uma região de Chicago com 535 km^2 durante 1 ano?

Unidades de Concentração

1-12. Defina os termos seguintes:

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| (a) molaridade | (e) porcentagem volumétrica |
| (b) molalidade | (f) partes por milhão |
| (c) massa específica | (g) partes por bilhão |
| (d) porcentagem ponderal | (h) concentração formal |

1-13. Por que é mais exato dizer que a concentração de uma solução de ácido acético é 0,01 F em vez de 0,01 M? (Apesar dessa distinção, usualmente escrevemos 0,01 M.)

1-14. Qual a concentração formal (expressa em mol/L = M) de NaCl quando dissolvemos 32,0 g do sal em água e diluímos a 0,500 L?

1-15. Quantos gramas de metanol (CH_3OH , MF 32,04) estão contidos em 0,100 L de uma solução aquosa a 1,71 M de metanol (isto é, 1,71 mol de CH_3OH /L de solução)?

1-16. A concentração de um gás está relacionada com a sua pressão pela *lei do gás ideal*:

$$\text{Concentração} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT},$$

$$R = \text{constante dos gases} = 0,083\,14 \frac{\text{L} \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

em que n é o número de mols, V é o volume (L), P é a pressão (bar) e T é a temperatura (K).

(a) A pressão máxima de ozônio na atmosfera da Antártica na Figura 1-1 é 19 mPa. Converta essa pressão para bar.

(b) Encontre a concentração molar do ozônio no item (a) se a temperatura for -70°C .

1-17. Qualquer solução aquosa diluída tem massa específica próxima a 1,00 g/mL. Suponha que a solução contém 1 ppm de soluto. Expresse a concentração do soluto em g/L, μg/L, μg/mL e mg/L.

1-18. A concentração do alceno $C_{20}H_{42}$ (MF 282,55) em uma dada amostra de água da chuva é 0,2 ppb. Assumindo-se que a massa específica da água da chuva é próxima de 1,00 g/mL, encontre a concentração molar de $C_{20}H_{42}$.

1-19. Quantos gramas de ácido perclórico, $HClO_4$, estão contidos em 37,6 g de uma solução aquosa de $HClO_4$ a 70,5% m/m? Quantos gramas de água estão presentes nessa mesma solução?

1-20. A massa específica de uma solução aquosa de ácido perclórico a 70,5% m/m é 1,67 g/mL. Lembre-se de que a massa refere-se à massa de *solução* (= g de $HClO_4$ + 1 g de H_2O).

(a) Quantos gramas de solução existem em 1,000 L de solução?

(b) Quantos gramas de $HClO_4$ existem em 1,000 L de solução?

(c) Quantos mols de $HClO_4$ existem em 1,000 L de solução?

1-21. Uma solução aquosa contendo 20,0% m/m de KI tem massa específica de 1,168 g/mL. Calcule a molalidade (*m*, não *M*) da solução de KI.

1-22. Uma célula da glândula adrenal possui cerca de $2,5 \times 10^4$ minúsculos compartimentos chamados *vesículas* que contêm o hormônio epinefrina (também chamado de adrenalina).

(a) Uma célula inteira possui em torno de 150 fmol de epinefrina. Quantos attomols (amol) de adrenalina possui cada vesícula?

(b) Quantas moléculas de epinefrina existem em cada vesícula?

(c) O volume de uma esfera de raio r é $\frac{4}{3}\pi r^3$. Determine o volume de uma vesícula esférica com 200 nm de raio. Expresse sua resposta em metros cúbicos (m^3) e litros, lembrando que 1 L = $10^{-3} m^3$.

(d) Calcule a concentração molar de epinefrina na vesícula considerando que ela contenha 10 amol desse hormônio.

1-23. A concentração de açúcar (glicose, $C_6H_{12}O_6$) no sangue humano varia de 80 mg/100 mL antes das refeições até 120 mg/100 mL, após as refeições. Calcule a molaridade da glicose no sangue antes e após as refeições.

1-24. Uma solução aquosa de um anticongelante contém etilenoglicol ($HOCH_2CH_2OH$, MF 62,07) em uma concentração de 6,067 M e possui massa específica de 1,046 g/mL.

(a) Determine a massa de 1,000 L dessa solução e a massa em gramas de etilenoglicol por litro.

(b) Calcule a molalidade do etilenoglicol nessa solução.

1-25. Proteínas e carboidratos fornecem 4,0 Cal/g, enquanto as gorduras fornecem 9,0 Cal/g. (Lembre que 1 Cal, com C maiúsculo, na realidade é 1 kcal.) As porcentagens ponderais desses componentes em alguns alimentos são as seguintes:

Alimento	% m/m de proteína	% m/m de carboidrato	% m/m de gordura
Farelo de trigo	9,9	79,9	—
Rosquinha	4,6	51,4	18,6
Hambúrguer (cozido)	24,2	—	20,3
Maçã	—	12,0	—

Calcule o número de calorias por grama e calorias por onça em cada um desses alimentos. (Use a Tabela 1-4 para converter gramas em onças e lembre que existem 16 onças em 1 libra.)

1-26. É recomendado que a água potável contenha 1,6 ppm de fluoreto (F^-) para prevenir a cárie dentária. Considere um reservatório com um diâmetro de $4,50 \times 10^2$ m e 10,0 m de profundidade. (O volume é $\pi r^2 h$ onde r é o raio e h é a altura.) Quantos gramas de F^- devem ser adicionados para se obter 1,6 ppm? Essa massa de fluoreto existe em quantos gramas de fluoreto de sódio, NaF?

1-27. Os gases nobres (Grupo 18 na tabela periódica) têm as seguintes concentrações em volume no ar seco: He, 5,24 ppm; Ne, 18,2 ppm; Ar, 0,934%; Kr, 1,14 ppm; Xe, 87 ppb.

(a) A concentração de 5,24 ppm de He significa 5,24 uL de He por litro de ar. Usando a lei do gás ideal, dada no Problema 1-16, calcule quantos mols de He estão contidos em 5,24 uL, a 25°C (298,15 K) e 1,000 bar. Esse número é a molaridade do He no ar.

(b) Determine as concentrações molares de Ar, Kr e Xe no ar, a 25°C e 1 bar.

Preparo de Soluções

1-28. Quantos gramas de ácido bórico $B(OH)_3$ (MF 61,83) devem ser usados para preparar 2,00 L de uma solução 0,050 0 M? Que tipo de frasco deve ser usado para o preparo dessa solução?

1-29. Descreva como se deve preparar aproximadamente 2 L de uma solução de ácido bórico 0,050 0 m, $B(OH)_3$.

1-30. Qual o volume máximo de uma solução 0,25 M de hipoclorito de sódio (NaOCl, água sanitária) que se pode preparar pela diluição de 1,00 L de uma solução de NaOCl 0,80 M?

1-31. Quantos gramas de uma solução 50% m/m de NaOH (MF 40,00) devem ser diluídos para preparar 1,00 L de uma solução de NaOH 0,10 M? (Resposta com dois algarismos significativos.)

1-32. Um frasco de ácido sulfúrico concentrado, rotulado como 98,0% m/m em H_2SO_4 , possui a concentração de 18,0 M.

(a) Quantos mililitros de reagente devem ser diluídos para preparar 1,000 L de uma solução de H_2SO_4 1,00 M?

(b) Calcule a massa específica do ácido sulfúrico a 98,0% m/m.

1-33. Qual a massa específica de uma solução aquosa a 53,4% m/m de NaOH (MF 40,00), se 16,7 mL dessa solução diluída a 2,00 L resultam em uma solução de NaOH 0,169 M?

Cálculos Estequiométricos

1-34. Quantos mililitros de uma solução de H_2SO_4 3,00 M são necessários para reagir com 4,35 g de um sólido contendo 23,2% m/m de $Ba(NO_3)_2$ se a reação é $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4(s)$?

1-35. Quantos gramas de uma solução aquosa de HF 0,491% m/m são necessários para prover um excesso de 50% para reagir com 25,0 mL de uma solução de Th^{4+} 0,023 6 M pela reação $Th^{4+} + 4F^- \rightarrow ThF_4(s)$?

Titulações

1-36. Explique a seguinte afirmação: “A validade de um resultado analítico depende, em último caso, do conhecimento da composição de algum padrão primário”.

1-37. Explique a diferença entre os termos *ponto final* e *ponto de equivalência*.

1-38. Como uma titulação de branco reduz o erro de titulação?

1-39. Qual a diferença entre uma titulação direta e uma titulação de retorno?

1-40. Qual a diferença entre um reagente químico de grau analítico e um padrão primário?

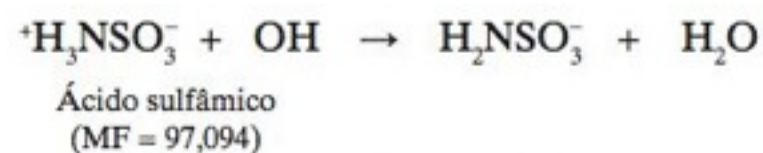
1-41. Por que, na análise de traços, as amostras são dissolvidas em solventes ácidos com elevado grau de pureza?

1-42. Quantos mililitros de uma solução de KI 0,100 M são necessários para reagir com 40,0 mL de uma solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,040 0 M se a reação é $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s})$?

1-43. Para a Reação 1-7, quantos mililitros de uma solução de KMnO_4 0,165 0 M são necessários para reagir com 108,0 mL de uma solução de ácido oxálico 0,165 0 M? Quantos mililitros da solução de ácido oxálico 0,165 0 M são necessários para reagir com 108,0 mL da solução de KMnO_4 0,165 0 M?

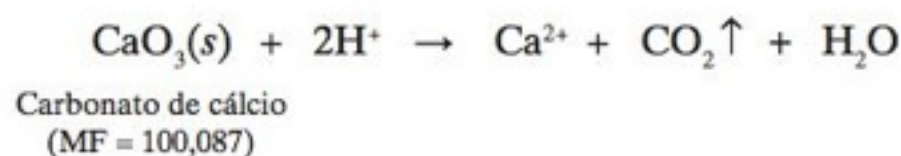
1-44. A amônia reage com o íon hipobromito, OBr^- , de acordo com a reação $2\text{NH}_3 + 3 \text{OBr}^- \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$. Qual é a concentração molar da solução de hipobromito, se 1,00 mL da solução de OBr^- reage com 1,69 mg de NH_3 ?

1-45. O ácido sulfâmico é um padrão primário que pode ser usado para padronizar o NaOH.



Qual é a concentração molar de uma solução de hidróxido de sódio se 34,26 mL reagem com 0,333 7 g de ácido sulfâmico?

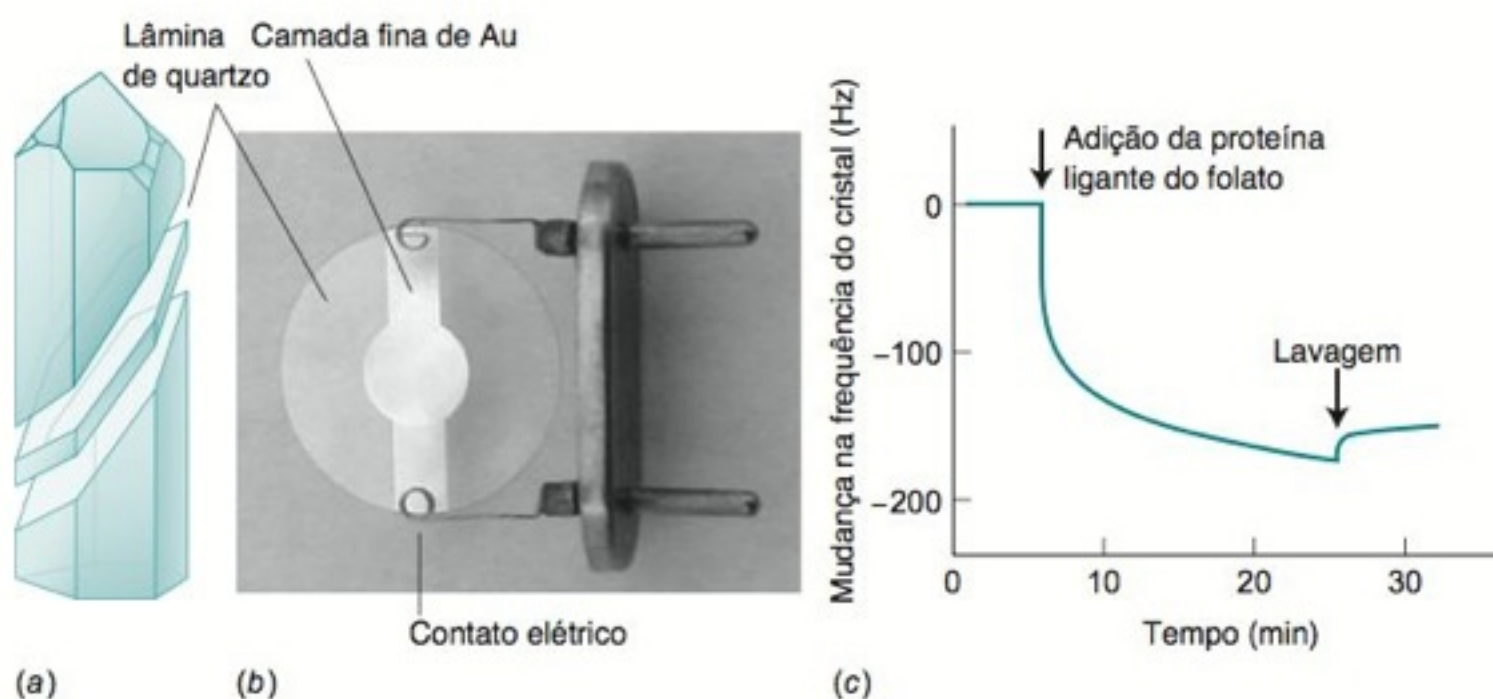
1-46. O calcário consiste principalmente no mineral calcita, CaCO_3 . O carbonato contido em 0,541 3 g de calcário em pó foi medido pela suspensão do pó em água, adição de 10,00 mL de uma solução de HCl 1,396 M e aquecimento para dissolver o sólido e expelir o CO_2 :



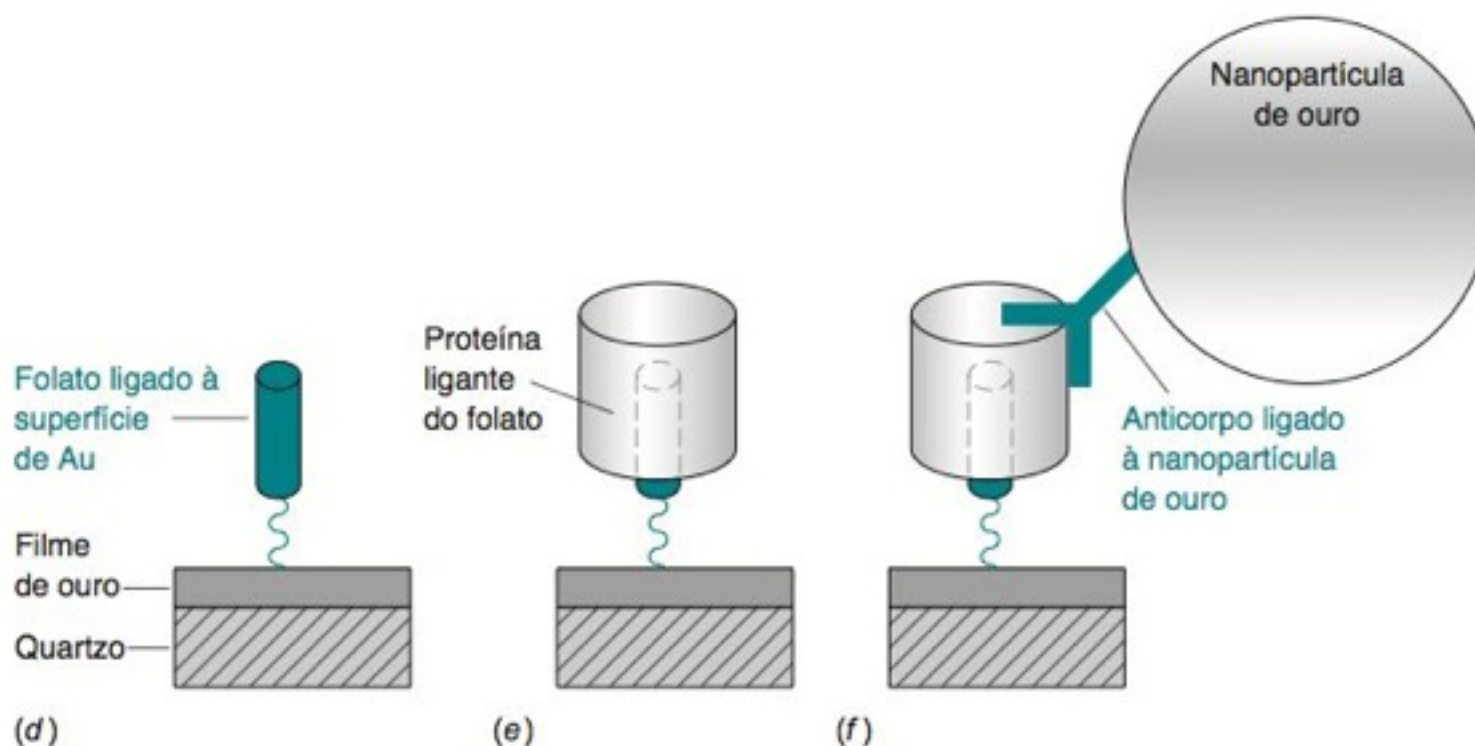
O excesso de ácido necessitou de 39,96 mL de uma solução de NaOH 0,100 4 M para a sua titulação completa. Determine a porcentagem ponderal de calcita no calcário.

MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO NO DIAGNÓSTICO MÉDICO

Lâmina de quartzo (a) utilizada para construir uma microbalança (b). (c) Mudança na frequência do oscilador de quartzo quando uma solução 1 μM de uma proteína ligante do folato se une ao folato ligado a uma superfície de Au. Após lavagem, a maior parte da proteína permanece ligada de forma irreversível ao folato. [Cortesia de Dave Garvey/LapTech. Gráfico de W. A. Henne, D. D. Doomewerd, J. Lee, P. S. Low e C. Savran, "Detection of Folate Binding Protein with Enhanced Sensitivity Using a Functionalized Quartz Crystal Microbalance Sensor", *Anal. Chem.* 2006, 78, 4880.]



Determinação da proteína ligante do folato com uma microbalança de cristal de quartzo. O folato é ligado à superfície de Au em (d). A proteína ligante do folato então se une ao folato em (e). Para aumentar a massa, um anticorpo preso a uma nanopartícula de ouro se liga à proteína ligante do folato em (f).



O ácido fólico é uma vitamina essencial a muitos processos metabólicos. A proteína ligante do folato expressa por células cancerosas aparece no sangue em níveis elevados não encontrados em pessoas saudáveis. A determinação da proteína ligante do folato é uma ferramenta para o diagnóstico do câncer, mas os "níveis elevados" correspondem a apenas ~ 20 pM (pM = picomolar = 10^{-12} M) e são difíceis de determinar.

Um cristal de quartzo que vibra em sua frequência de ressonância marca o tempo em seu relógio de pulso. Uma microbalança de cristal de quartzo consiste em uma lâmina de quartzo inserida entre dois eletrodos finos de Au.^{1,2} A aplicação de um campo elétrico oscilante provoca oscilações no quartzo. A colocação de 10 ng (nanograma = 10^{-9} g) de uma amostra em uma área de 1 cm^2 de um eletrodo de ouro reduz a frequência de ressonância de 5 MHz do quartzo para uma frequência observável de 1 Hz.^{3,4} Uma substância cujas dimensões mudam quando um campo elétrico é aplicado é denominada *piezoelétrica*.

Para determinar a proteína ligante do folato, o folato é ligado a uma superfície de Au na figura (d). Quando exposta ao soro contendo a proteína ligante do folato, a proteína se liga ao folato, aumentando a massa da superfície do Au e reduzindo a frequência de oscilação do quartzo. A massa da proteína é demasiado baixa para fornecer um nível de detecção suficientemente baixo. Por isso, químicos inteligentes adicionaram, então, um anticorpo que se liga especificamente à proteína ligante do folato (e). O anticorpo é ligado covalentemente a uma partícula de Au de 20 nm de diâmetro (f). A massa combinada do anticorpo e da nanopartícula de Au reduz o limite de detecção de 30 nM para 50 pM. Ainda é necessária uma nova redução do limite de detecção por um fator de 10 para que se atinja um nível clinicamente confiável.



FIGURA 2-1 Óculos de proteção ou óculos de segurança com proteções laterais são necessários durante toda a permanência em um laboratório.

Porque usamos guarda-pós. Em 2008, a assistente de pesquisa Sheharbano Sangji, 23 anos, da Universidade da Califórnia, estava retirando t-butil-lítio de um frasco com uma seringa. O êmbolo projetou-se para fora da seringa e o líquido pirofórico entrou em combustão; as chamas queimaram seu casaco e suas luvas. As queimaduras em 40% de seu corpo levaram-na à morte. Um guarda-pó resistente a chamas a teria protegido.

Limitações das luvas. Em 1997, a professora de química Karen Wetterhahn, 48 anos, da faculdade de Dartmouth, morreu quando absorveu uma gota de dimetilmercúrio que atravessou as luvas de borracha que estava utilizando. Muitos compostos orgânicos permeiam facilmente a borracha. A professora Wetterhahn era especialista em bioquímica dos metais, foi a primeira mulher professora de química em Dartmouth e desempenhava um importante papel em trazer mais mulheres para a ciência.

A química analítica engloba desde os procedimentos químicos simples por “via úmida” a elaborados métodos instrumentais. Neste capítulo, descrevem-se alguns dos equipamentos básicos de laboratório e as manipulações associadas às medidas químicas.⁵ Introduce-se, também, a utilização de planilhas, que se tornaram essenciais para qualquer um que manipule dados quantitativos.

2-1 Segurança, Ética no Manuseio de Produtos Químicos e de Resíduos

Os experimentos químicos, do mesmo modo que dirigir um carro ou utilizar um aparelho doméstico, envolvem riscos. *A regra básica de segurança é familiarizar-se com os perigos e, então, não fazer algo que você (ou seu professor) considere perigoso.* Se você acredita que uma operação é perigosa, discuta-a primeiro e não a execute até estar seguro de quais são os procedimentos corretos e as precauções necessárias.

Antes de começar a trabalhar em um determinado laboratório, é importante que você se familiarize com suas normas de segurança. Devemos usar óculos de segurança, com proteções laterais (Figura 2-1), todo o tempo que estivermos em um laboratório, visando proteger os olhos de projeções de líquidos e fragmentos de vidro. Essas projeções ocorrem quando menos se espera. Lentes de contato não são recomendadas no laboratório porque vapores podem ficar retidos entre as lentes e os olhos. Podemos proteger a pele de respingos e do fogo usando um guarda-pó resistente a chamas. Luvas de borracha devem ser usadas quando se manipulam ácidos concentrados. Não se deve comer ou beber no interior de um laboratório.

Os solventes orgânicos, os ácidos concentrados e a amônia concentrada devem ser manipulados em capela. O fluxo de ar que percorre a capela mantém os vapores fora do laboratório e os dilui antes de serem expelidos pela chaminé localizada na parte externa do prédio. Nunca se deve gerar uma grande quantidade de vapores tóxicos que possam escapar pela capela. É aconselhável o uso de uma máscara respiratória quando se manipula pós muito finos, devido ao risco de se produzir uma nuvem de poeira que pode ser inalada.

Os derramamentos devem ser limpos imediatamente, para prevenir o contato acidental de qualquer pessoa que venha a usar o laboratório. O contato de produtos químicos com a pele deve ser tratado, inicialmente, lavando-se a área afetada com água abundante. Antes de ocorrer uma situação de emergência envolvendo projeções de produtos químicos no corpo ou nos olhos, deve-se conhecer a localização do chuveiro de emergência e do lavador de olhos no laboratório e também saber como usá-los. Se a pia estiver mais próxima do que o lavador de olhos, deve ser utilizada primeiro. É importante também que se saiba como operar o extintor de incêndio do laboratório e como usar o cobertor de emergência



FIGURA 2-2 Rótulo para identificação de riscos químicos usado pela National Fire Protection Association, EUA.

para extinguir o fogo de roupas em chamas. Um kit de primeiros socorros deve estar disponível, e devemos saber como e onde procurar assistência médica de emergência.

Todos os frascos devem estar rotulados indicando o que contêm. Um frasco sem rótulo esquecido em um refrigerador ou em um armário representa um grande desperdício de tempo e dinheiro, pois seu conteúdo terá que ser analisado antes de ser descartado. Os rótulos da *National Fire Protection Association* (Figura 2-2) identificam os perigos associados ao conteúdo de um frasco de reagente. Uma Ficha de Dados de Segurança de Materiais acompanha cada produto químico vendido nos Estados Unidos e identifica os perigos e as precauções de segurança para aquele produto químico. Ela fornece os procedimentos de primeiros socorros e instruções para o manuseio em caso de vazamento.

Se quisermos que nossos netos herdem um planeta habitável, precisamos minimizar a geração de resíduos e descartar os resíduos químicos de maneira responsável. Quando for economicamente viável, a reciclagem de produtos químicos é preferível à eliminação de resíduos.⁶ O resíduo de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), uma substância cancerígena, fornece um exemplo de uma estratégia aceitável de eliminação de um resíduo. O Cr(VI) proveniente do dicromato deve ser reduzido a Cr(III), menos tóxico, com hidrogenossulfeto de sódio (NaHSO_3) e precipitado com hidróxido como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, uma substância insolúvel. A solução é, então, evaporada à secura, e o sólido é descartado em um aterro licenciado contendo uma manta de proteção para impedir o escape dos produtos químicos. Resíduos contendo prata ou ouro, que podem ser economicamente reciclados, devem ser tratados quimicamente para recuperar o metal.⁷

Química verde é um conjunto de princípios destinados a mudar nosso comportamento de forma a contribuir para manter a Terra como um planeta habitável.⁸ Alguns exemplos de comportamentos insustentáveis são o consumo de um recurso limitado e o descarte sem cuidado de resíduos. A química verde visa à concepção de produtos e processos químicos que reduzam a utilização de recursos e energia, e a geração de resíduos perigosos. É melhor conceber um processo para evitar a geração de resíduos do que ter que descartá-los. Por exemplo, NH_3 pode ser determinado com um eletrodo íon-seletivo ao invés do emprego da determinação espectrofotométrica de Nessler, que gera um resíduo de HgI_2 . Experimentos de aulas de laboratório em “microescala” são incentivados para reduzir os custos dos reagentes e a geração de resíduos.

Lâmpadas fluorescentes compactas, que reduzem o consumo de energia, têm que ser tratadas como resíduos perigosos, porque contêm mercúrio. Os bulbos de lâmpadas fluorescentes não devem ser descartados no lixo comum. Diodos emissores de luz (LEDs, do inglês *light-emitting diodes*) são ainda mais eficientes do que as lâmpadas fluorescentes, não contêm mercúrio e logo substituirão as luzes fluorescentes.

2-2 O Caderno de Laboratório

As funções críticas do caderno de laboratório são os registros *do que se fez e do que se observou*, e esses registros deverão ser *compreensíveis a qualquer pessoa*. O principal erro, cometido até por cientistas experientes, é escrever cadernos incompletos ou ininteligíveis. Usar *sentenças completas* é uma excelente maneira de evitar descrições incompletas.

Estudantes iniciantes frequentemente descobrem o quanto é proveitoso registrar as descrições completas de um experimento, com seções descrevendo propósitos, métodos, resultados e conclusões. Organizar o caderno de laboratório para receber os dados numéricos antes de ir para o laboratório é uma excelente maneira de se preparar para um experimento. É uma boa prática escrever uma equação química balanceada para cada reação que é usada. Esse procedimento, além de ajudar a entender o que está sendo feito, também pode indicar o que não foi devidamente compreendido acerca do que está sendo feito.

A medição de uma “verdade” científica é a capacidade de que diferentes pessoas possam reproduzir um experimento. Um bom caderno de laboratório deverá conter tudo o que foi feito e observado e permitirá que você ou qualquer outra pessoa possa repetir o experimento.

Os nomes dos arquivos de programas e de dados armazenados em um computador devem ser registrados no caderno de laboratório. Cópias impressas de dados importantes devem ser anexadas ao caderno de laboratório. O tempo de vida de uma página impressa é 10 a 100 vezes maior do que o tempo de vida de um arquivo de computador.

O caderno de laboratório tem que

1. Descrever o que foi feito
2. Descrever o que foi observado
3. Ser compreensível a qualquer outra pessoa

Talvez, em algum dia no futuro, você ou algum de seus colegas vai fazer uma importante descoberta e buscará por uma patente. O caderno de laboratório é o registro legal de sua descoberta. Para esse fim, cada página do seu caderno de laboratório deve estar assinada e datada. Qualquer coisa de potencial importância deve também estar assinada e datada por uma segunda pessoa.

2-3 A Balança Analítica

Uma *balança eletrônica* emprega uma força de compensação eletromagnética para contrabalançar uma carga presente no prato da balança. A Figura 2-3 mostra uma balança analítica típica com capacidade entre 100 e 200 g e sensibilidade entre 0,01 e 0,1 mg. A *sensibilidade* indica o menor incremento de massa que pode ser medido. Uma *microbalança* pode pesar quantidades da ordem do miligrama com uma sensibilidade de 1 μg .

Para pesarmos um produto químico, devemos inicialmente colocar um recipiente limpo no prato da balança. A massa do recipiente vazio é chamada de **tara**. Na maioria das balanças, existe um botão que desconta a tara, zerando a balança. Após esse procedimento, adicionamos ao recipiente a substância a ser pesada e lemos a nova massa. Se a balança não puder descontar automaticamente a tara, anotamos a massa do recipiente vazio e subtraímos esse valor da massa do recipiente cheio. *Substâncias químicas nunca devem ser colocadas diretamente sobre o prato da balança a fim de protegê-la da corrosão.*



FIGURA 2-3 Balanças analíticas eletrônicas medem massas abaixo de 0,1 mg. [Cortesia de Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]

Um procedimento alternativo, denominado *pesagem por diferença*, é necessário para a pesagem de reagentes **higroscópicos**, ou seja, que absorvem rapidamente umidade do ar. Inicialmente, pesa-se um frasco fechado contendo o reagente seco. Então, rapidamente retira-se certa quantidade de reagente desse frasco, transferindo-o para outro recipiente. Fecha-se o frasco e pesa-se novamente. A diferença será igual à massa do reagente retirado desse frasco. Se utilizarmos uma balança eletrônica, podemos descontar a massa inicial do frasco de pesagem por meio do acionamento do botão de tara, zerando-se, assim, a leitura do visor da balança. Então, transfere-se o reagente do frasco para outro recipiente e pesa-se novamente o frasco. O valor negativo lido no visor da balança é a massa de reagente retirado do frasco.⁹

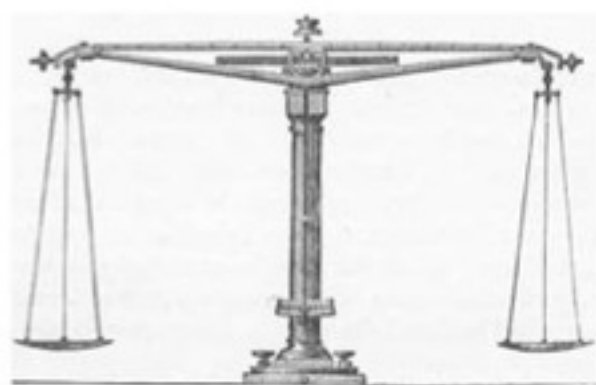


FIGURA 2-4 Balança de braços longos e iguais do século XIX. [Reproduzida de *Fresenius' Quantitative Chemical Analysis*, 2 ed. Norte-americana, 1881.]

Como Funciona uma Balança Mecânica

A *balança mecânica* clássica na Figura 2-4 possui dois pratos suspensos nas extremidades opostas de um travessão de braços iguais equilibrado em seu centro sobre um cutelo. Uma massa desconhecida é colocada em um dos pratos enquanto massas-padrão são colocadas no outro prato. Quando a balança restabelece seu equilíbrio original, a massa dos padrões é igual à massa desconhecida.

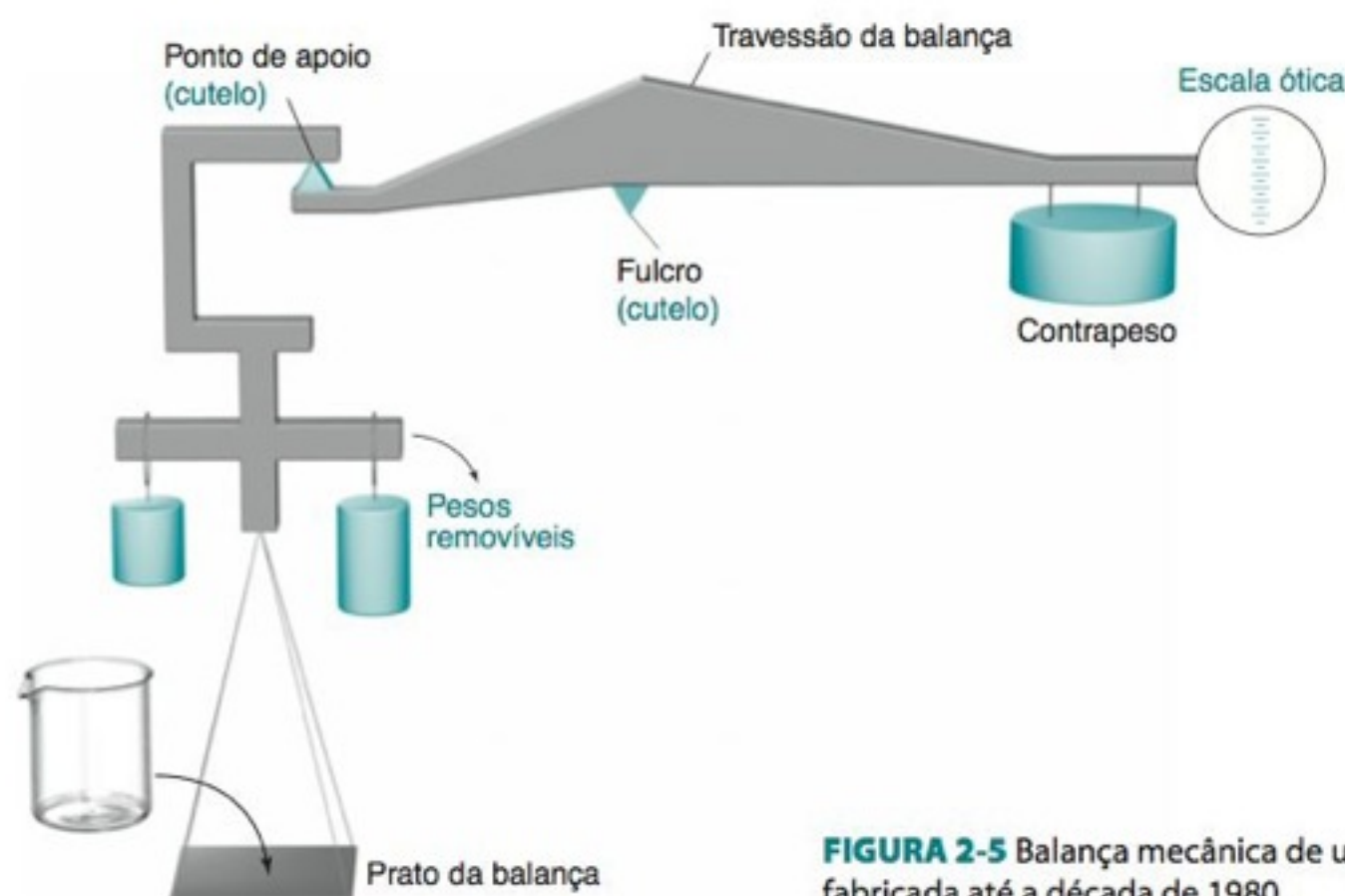


FIGURA 2-5 Balança mecânica de um prato, fabricada até a década de 1980.

A balança mecânica de um prato na Figura 2-5 é uma evolução da balança de dois pratos e funciona com base no princípio de substituição. A massa do prato à esquerda é equilibrada por um contrapeso à direita. O objeto a ser pesado é colocado no prato. Nós então manipulamos botões mecânicos para remover pesos internos calibrados até que o travessão da balança seja reconduzido o mais próximo possível da sua posição original. A pequena deflexão remanescente é lida na escala ótica, e essa leitura é adicionada àquela dos pesos removidos.

A *balança mecânica deve permanecer travada quando você coloca um objeto ou retira-o do prato e na posição de meia-trava quando você está movendo os pesos*. Esse procedimento minimiza o desgaste dos cutelos na Figura 2-5.

Como Funciona uma Balança Eletrônica

Um objeto colocado sobre o prato da balança na Figura 2-3 empurra o prato da balança para baixo com uma força igual a $m \times g$, em que m é a massa do objeto e g é a aceleração da gravidade. A Figura 2-6 mostra como a balança funciona. O prato desce sobre um receptor de carga ligado a guias paralelas. A força da amostra empurra o lado esquerdo da alavanca de transmissão de força para baixo enquanto move o lado direito dessa alavanca para cima. O detector de posição nula à direita da alavanca detecta o menor movimento do braço da alavanca fora de sua posição de equilíbrio (posição nula). Quando o sensor de posição nula detecta um deslocamento do braço da alavanca, o servo amplificador envia uma corrente elétrica por meio do fio da bobina de compensação de força inserida no campo de um magneto permanente. A ampliação na parte inferior esquerda da figura mostra parte da bobina e do magneto. A corrente elétrica na bobina interage com o campo magnético produzindo uma força descendente. O servo amplificador fornece uma corrente que compensa exatamente a força ascendente no braço da alavanca para a manutenção da posição nula. A corrente que flui pela bobina cria uma diferença de potencial por meio do resistor de precisão, a qual é convertida em um sinal digital e, finalmente, em uma leitura em gramas. A conversão entre a corrente e a massa é realizada medindo-se a corrente necessária para equilibrar uma massa interna de calibração. A Figura 2-7 mostra a disposição dos componentes no interior de uma balança.

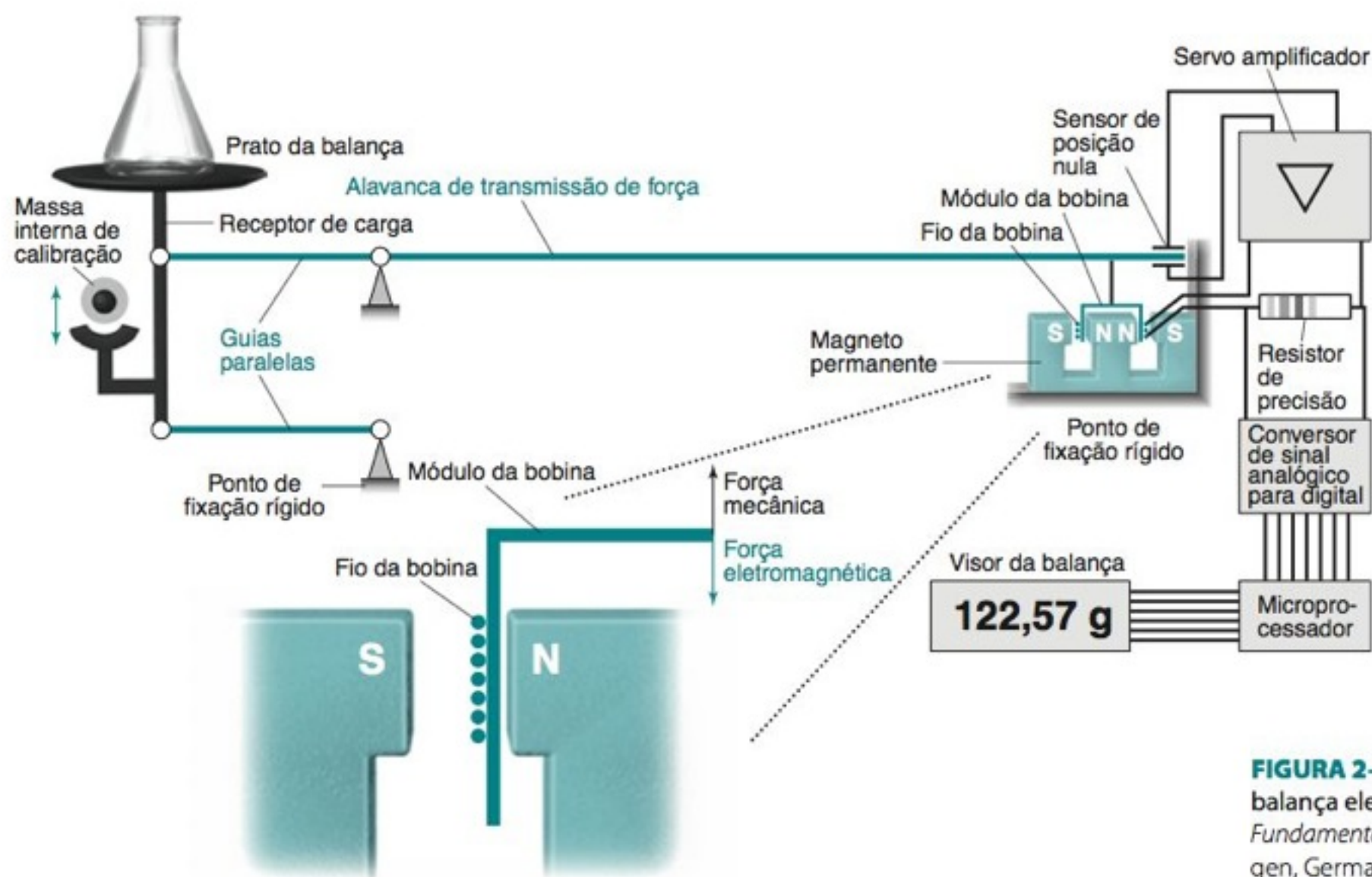
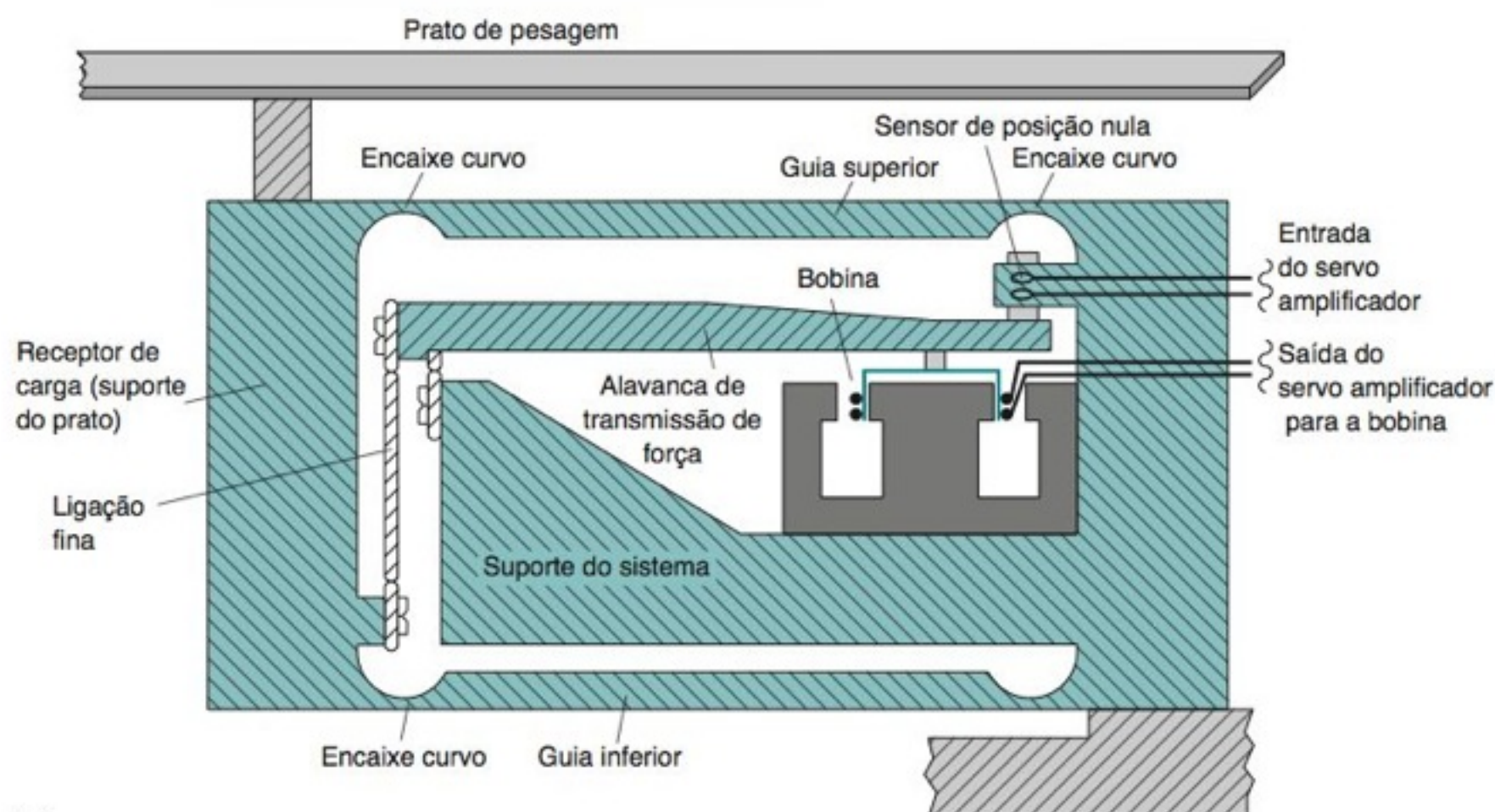
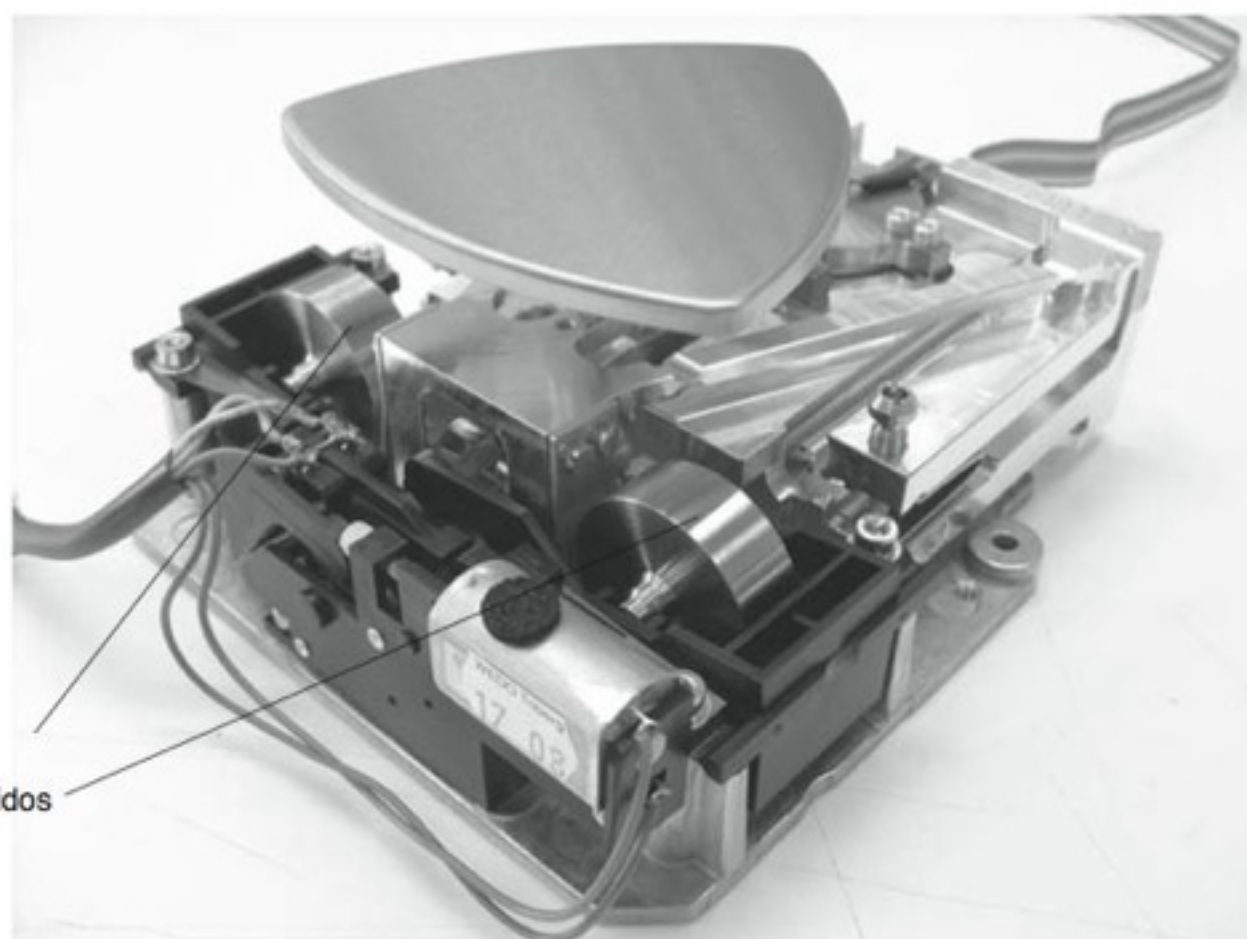


FIGURA 2-6 Diagrama esquemático de uma balança eletrônica. [Adaptado de C. Berg, *The Fundamentals of Weighing Technology* (Göttingen, Germany: Sartorius AG, 1996).]



(a)



Pesos internos de calibração eletropolidos e não magnéticos

(b)

FIGURA 2-7 (a) Arranjo mecânico de uma balança eletrônica. A dimensão da alavanca é tal que a força eletromagnética é apenas cerca de 10% da carga sobre o prato. [Adaptado de C. Berg, *The Fundamentals of Weighing Technology* (Göttingen, Alemanha: Sartorius AG, 1996).] (b) Componentes internos de uma balança analítica Sartorius com capacidade para 300 g e sensibilidade de 0,1 mg. O sistema de pesagem de metal monolítico (peça única) é suavemente montado sobre o receptor de carga por meio de um motor ativado por um microprocessador. A calibração é automaticamente ativada por mudanças de temperatura. [Cortesia de J. Barankewitz, Sartorius AG, Göttingen, Alemanha.]

Erros de Pesagem

As amostras devem estar na *temperatura ambiente* (temperatura das vizinhanças), de modo a evitar erros causados pela convecção do ar. As amostras quentes aparentam ser mais leves, enquanto as amostras frias aparentam ser mais pesadas que suas massas reais. O calor de suas mãos e suas impressões digitais afetam a massa aparente de um objeto; por isso, recomenda-se o emprego de toalhas de papel ou de um pano ao se colocar um objeto na balança. Uma amostra que tenha sido seca em uma estufa leva, normalmente, cerca de 30 minutos para esfriar até a temperatura ambiente. Durante esse processo de resfriamento, a amostra deverá ficar em um dessecador para evitar o acúmulo de umidade. As portas de vidro das balanças na Figura 2-3 devem estar fechadas durante a pesagem, para prevenir que as correntes de ar afetem a leitura. Em balanças de prato externo, sem portas de vidro, normalmente, utiliza-se uma cúpula de plástico para cobrir o prato da balança e protegê-la das correntes de ar. As balanças analíticas devem ser colocadas em uma mesa suficientemente pesada, como um tampo de mármore, para minimizar os efeitos de vibração. A balança possui pés ajustáveis e um indicador de nível de bolha, o que permite que seu nível seja mantido. Caso a balança não esteja nivelada, a força não é diretamente transmitida para o receptor de carga na Figura 2-6, resultando em erro. A balança deve ser recalibrada após o ajuste de nível. Deve-se manter o objeto a ser pesado o mais perto possível do centro do prato.

Os erros na pesagem de objetos magnéticos se tornam evidentes a partir da variação da massa indicada quando o objeto é movido pelo prato de pesagem.¹⁰ É melhor pesar objetos magnéticos dentro de um recipiente isolante como um béquer de cabeça para baixo para minimizar a atração para as partes em aço inoxidável da balança. A carga eletrostática de um objeto que está sendo pesado interfere na medida e se torna aparente a partir de uma oscilação aleatória da massa que é indicada à medida que o objeto se descarrega aos poucos.

As balanças analíticas dispõem de um sistema de calibração interno. Um motor coloca suavemente uma massa no receptor de carga abaixo do prato da balança (veja a Figura 2-7b). A corrente elétrica necessária para equilibrar essa massa é medida. Para uma calibração externa, deve-se pesar periodicamente massas-padrão e verificar se a leitura se situa dentro de limites. As *tolerâncias* (desvios permissíveis) para as massas-padrão estão listadas na Tabela 2-1. Outro teste de uma balança é pesar uma massa-padrão seis vezes e calcular o desvio-padrão (Seção 4-1). As variações são, em parte, devidas à balança, mas também refletem fatores como correntes de ar e vibrações.

TABELA 2-1 Tolerâncias para pesos de balanças de laboratório^a

Denominação	Tolerância (mg)		Denominação	Tolerância (mg)	
	Gramas	Classe 1 Classe 2		Miligramas	Classe 1 Classe 2
500		1,2 2,5	500		0,010 0,025
200		0,50 1,0	200		0,010 0,025
100		0,25 0,50	100		0,010 0,025
50		0,12 0,25	50		0,010 0,014
20		0,074 0,10	20		0,010 0,014
10		0,050 0,074	10		0,010 0,014
5		0,034 0,054	5		0,010 0,014
2		0,034 0,054	2		0,010 0,014
1		0,034 0,054	1		0,010 0,014

a. As tolerâncias estão definidas na Norma E 617 da ASTM (American Society for Testing and Materials). As Classes 1 e 2 são as mais exatas. Existem tolerâncias maiores para as Classes 3-6, que não são apresentadas nesta tabela.

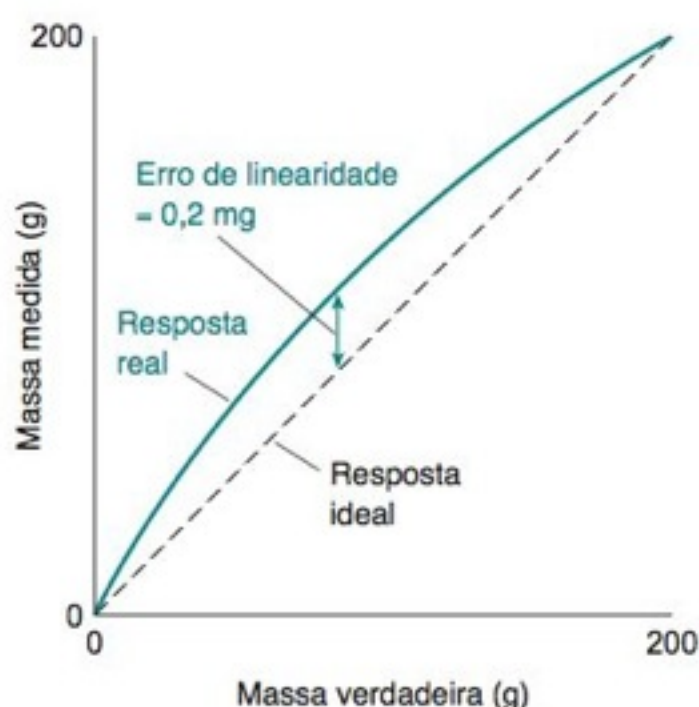


FIGURA 2-8 Erro de linearidade. A linha tracejada é a resposta linear proporcional à massa na balança, a qual foi calibrada em 0 e 200 g. As respostas reais desviam-se da linha reta. O erro de linearidade é o desvio máximo, que é mostrado de forma exagerada nesta figura.

O *erro de linearidade* (ou a *linearidade*) de uma balança é o erro máximo que pode ocorrer como resultado de uma resposta não linear do sistema à massa adicionada após a calibração da balança (Figura 2-8). Uma balança com capacidade para 220 g e sensibilidade de 0,1 mg pode ter uma linearidade de $\pm 0,2$ mg. Muito embora a escala possa ser lida a 0,1 mg, o erro na massa pode ser de até $\pm 0,2$ mg em alguns segmentos da faixa permitida.

Após a calibração da balança, a leitura deve variar caso a temperatura ambiente se modifique. Se uma balança apresenta um coeficiente de sensibilidade à temperatura de 2 ppm/°C, e a temperatura muda de 4°C, a massa aparente mudará de $(4^\circ\text{C})(2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}) = 8 \text{ ppm}$. Para uma massa de 100 g, 8 ppm correspondem a $(100 \text{ g})(8 \times 10^{-6}) = 0,8 \text{ mg}$. Pode-se recalibrar a balança na sua temperatura atual apertando o botão de calibração. Para manter a estabilidade da temperatura, o melhor procedimento é deixar a balança no modo de espera quando não estiver em uso.

Empuxo

Você pode flutuar na água porque seu, peso quando está nadando, é próximo de zero. O **empuxo** é a força para cima exercida sobre um objeto imerso em um fluido líquido ou gasoso.¹¹ Um objeto pesado no ar parece mais leve do que a sua massa real de uma quantidade igual à massa de ar que ele desloca. A massa real é a massa medida no vácuo. A massa-padrão em uma balança também é afetada pelo empuxo, de modo que pesa menos no ar do que no vácuo. O erro devido ao empuxo ocorre sempre que a massa específica do objeto a ser pesado não é igual à massa específica da massa-padrão.

Se a massa m' é lida em uma balança, a massa verdadeira m do objeto pesado no vácuo é dada por¹²

Equação do empuxo:

$$m = \frac{m' \left(1 - \frac{d_a}{d_w}\right)}{\left(1 - \frac{d_a}{d}\right)} \quad (2-1)$$

em que d_a é a massa específica do ar (0,001 2 g/mL próximo a 1 bar e 25°C),¹³ d_w é a massa específica dos pesos de calibração (8,0 g/mL) e d é a massa específica do objeto a ser pesado.

EXEMPLO Correção do Empuxo

Um composto puro chamado “tris” é usado no laboratório como um *padrão primário* para medir a concentração de ácidos. O volume de ácido necessário para reagir com uma massa conhecida de tris permite calcular a concentração do ácido. Determine a massa real de tris (massa específica = 1,33 g/mL) se a massa aparente pesada no ar é 100,00 g.

Solução Se a massa específica do ar é 0,001 2 g/mL, pode-se encontrar a massa verdadeira por meio da Equação 2-1:

$$m = \frac{100,00 \text{ g} \left(1 - \frac{0,001 \text{ 2 g/mL}}{8,0 \text{ g/mL}}\right)}{1 - \frac{0,001 \text{ 2 g/mL}}{1,33 \text{ g/mL}}} = 100,08 \text{ g}$$

A menos que o empuxo seja corrigido, a massa de tris será 0,08% menor que a sua massa verdadeira, e a molaridade do ácido que reage com o tris será 0,08% menor que a molaridade real.

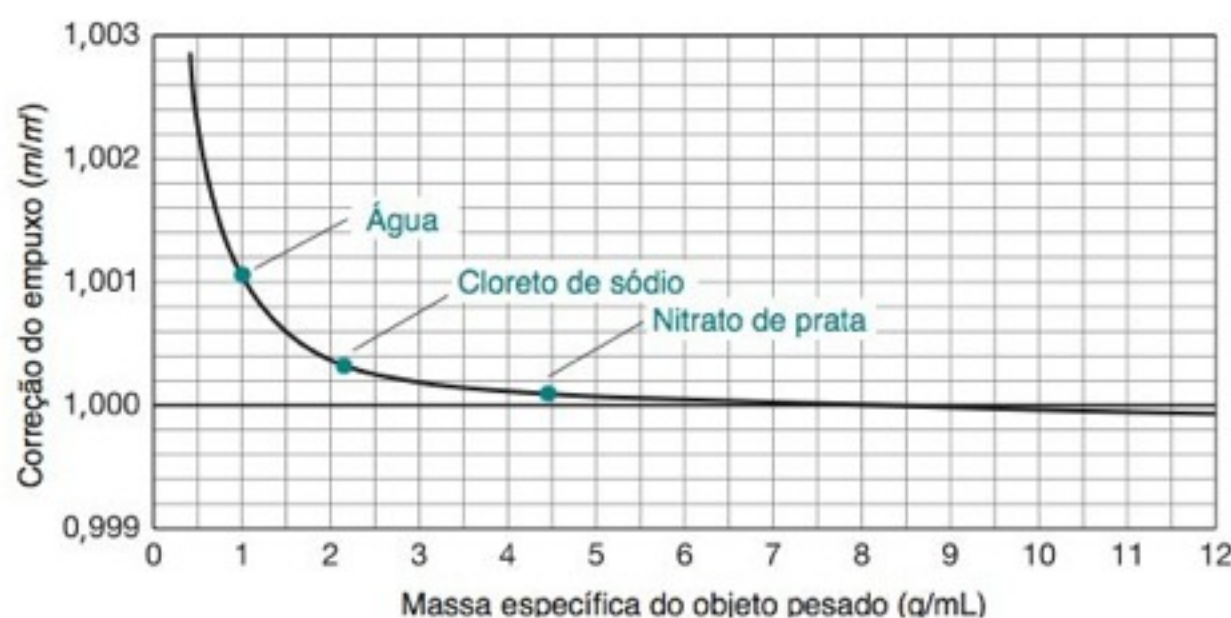


FIGURA 2-9 Correção do empuxo, admitindo $d_a = 0,001 \text{ 2 g/mL}$ e $d_w = 8,0 \text{ g/mL}$. A massa aparente medida no ar (1,000 0 g) é multiplicada pela correção do empuxo para se determinar a massa real.

A Figura 2-9 mostra a correção do empuxo para várias substâncias. Quando se pesa água com uma massa específica de 1,00 g/mL, a massa real é 1,001 1 g, quando a balança lê 1,000 0 g. O erro é de 0,11%. Para o NaCl com uma massa específica de 2,16 g/mL, o erro é de 0,04%; e para o AgNO_3 com uma massa específica de 4,45 g/mL, o erro é de apenas 0,01%.

2-4 Buretas

A **bureta** da Figura 2-10 é um tubo de vidro fabricado de forma precisa, no qual existe uma escala gravada no vidro, que possibilita a medida do volume de líquido que escoa através



FIGURA 2-10 Bureta de vidro com torneira de teflon. A ampliação da figura mostra o menisco em 9,68 mL. Deve-se sempre estimar a leitura de qualquer escala para a décima parte da menor divisão. Nessa bureta a menor divisão é de 0,1 mL, então, estimamos a leitura para 0,01 mL.

TABELA 2-2 Tolerâncias de buretas da Classe A

Volume da bureta (mL)	Menor graduação (mL)	Tolerância (mL)
5	0,01	±0,01
10	0,05 ou 0,02	±0,02
25	0,1	±0,03
50	0,1	±0,05
100	0,2	±0,10

Operação de uma bureta:

- Lave a bureta com a nova solução
- Elimine bolhas de ar antes do uso
- Drene o líquido lentamente
- Transfira uma fração de gota nas proximidades do ponto final
- Faça a leitura a partir da parte de baixo do menisco côncavo
- Estime a leitura a 1/10 de uma divisão
- Evite a paralaxe
- Leve em consideração a espessura da graduação nas leituras

Em uma *titulação*, porções do reagente na bureta são adicionadas ao analito até que a reação esteja completa. A partir do volume adicionado, pode-se calcular a quantidade do analito.

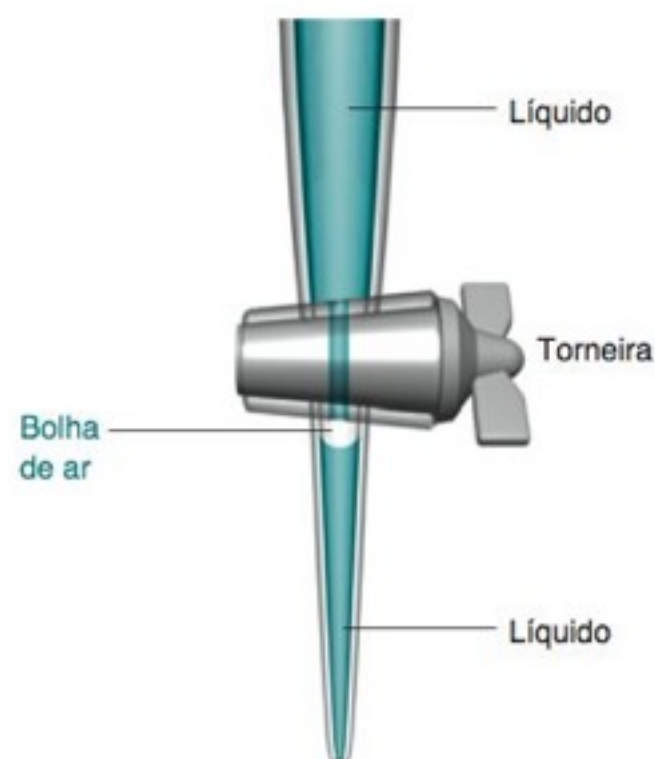


FIGURA 2-11 Uma bolha de ar presa abaixo da torneira deve ser expelida antes de se usar a bureta.

de uma torneira (a válvula) situada na parte inferior. Na parte de cima da bureta existe uma marca que indica 0 mL. Se o nível inicial do líquido é 0,83 mL e o nível final 27,16 mL, então o volume de líquido que escoou da bureta foi de $27,16 - 0,83 = 26,33$ mL. As buretas de Classe A (a classe mais exata) são certificadas de modo a satisfazer as tolerâncias encontradas na Tabela 2-2. Desse modo, se a leitura de uma bureta de 50 mL é 27,16 mL, o volume real pode ter um valor qualquer situado no intervalo entre 27,21 e 27,11 mL, e ele ainda estará dentro da tolerância de $\pm 0,05$ mL.

Quando se lê o nível de um líquido na bureta, é importante que os olhos estejam na mesma altura do topo do líquido. Se os olhos estiverem acima desse nível, o líquido parecerá estar mais alto do que de fato está. Se os olhos estiverem abaixo, o líquido aparentará menos quantidade do que realmente existe na bureta. O erro que ocorre quando os olhos não estão na mesma altura que o líquido é denominado erro de **paralaxe**.

A superfície da maioria dos líquidos forma um **menisco** côncavo, como mostrado no lado direito da Figura 2-10.¹⁴ É útil empregar um pedaço de fita preta presa em um cartão branco como fundo para localizar a posição precisa do menisco. A fita preta é deslocada da parte de cima da bureta até próximo ao menisco. A parte inferior do menisco torna-se escura quando a faixa preta se aproxima, fazendo, assim, com que o menisco fique mais facilmente legível. Soluções fortemente coloridas podem aparentar ter dois meniscos; qualquer um deles pode ser usado. Como os volumes são determinados pela subtração de uma leitura de outra, o ponto importante é ler a posição do menisco de forma reprodutível. A leitura deve ser sempre estimada próxima a um décimo de uma divisão entre as marcas.

A espessura das marcações de uma bureta de 50 mL corresponde a aproximadamente 0,02 mL. Para uma melhor exatidão, deve-se escolher uma determinada posição na marcação existente na bureta para ser considerada como o zero. Por exemplo, pode-se admitir que o nível do líquido está na marca quando a base do menisco toca exatamente o topo da marca existente no vidro. Quando a base do menisco está na parte de baixo desta marca, a leitura é 0,02 mL maior.

Próximo ao ponto final da titulação, de modo a ter uma leitura precisa, é desejável que se faça escoar da bureta menos de uma gota de cada vez. (O volume de uma gota é de cerca de 0,05 mL para uma bureta de 50 mL.) Para fazer escoar uma fração de gota, abre-se a torneira cuidadosamente até que parte da gota fique pendurada na ponta da bureta. (Algumas pessoas preferem que uma fração exata de gota caia da bureta mediante um rápido giro da torneira através da posição de abertura.) Encosta-se então a ponta da bureta na parede interna do frasco receptor de modo a transferir o líquido para a parede do frasco. Cuidadosamente, lava-se a parede do frasco e mistura-se o conteúdo. Próximo ao fim da titulação, o frasco é inclinado e girado com frequência para garantir que as gotículas nas paredes, contendo o analito que não reagiu, entrem em contato com o restante da solução.

O líquido deverá escorrer livremente pelas paredes da bureta. A tendência do líquido em aderir ao vidro é reduzida drenando-se a bureta lentamente (< 20 mL/min). Se muitas gotas aderirem à parede, a bureta deverá ser limpa com detergente e uma escova apropriada. Se essa limpeza for insuficiente, a bureta deverá ser deixada de molho em uma solução de limpeza de persulfato-ácido sulfúrico.¹⁵ Deve-se tomar cuidado com as soluções de limpeza, pois da mesma forma que elas dissolvem a gordura existente na bureta, elas atacam as roupas e a pele das pessoas. A vidraria de uso volumétrico nunca deve ficar de molho em soluções de limpeza alcalinas, pois o vidro é lentamente atacado pela base. Uma solução de NaOH a 5% m/m, a 95°C, dissolve o vidro Pyrex a uma taxa de 9 μ m/h.

O erro pode ser provocado pela não eliminação da bolha de ar frequentemente formada logo abaixo da torneira (Figura 2-11). Se a bolha de ar é preenchida com líquido durante a titulação, então parte do volume transferido para fora da parte graduada da bureta não alcançará o frasco de titulação. A bolha pode ser eliminada pela drenagem da bureta, por um ou dois segundos, com a torneira totalmente aberta. Algumas vezes as bolhas persistentes podem ser expelidas por agitação cuidadosa da bureta enquanto se drena o líquido em uma pia.

Antes de encher uma bureta com uma nova solução, é uma ideia maravilhosa lavar a bureta várias vezes com pequenas quantidades dessa nova solução, descartando cada lavagem. Não é necessário encher totalmente a bureta com a solução de lavagem. Apenas inclinamos a bureta para permitir que toda a sua superfície interna entre em contato com o líquido de lavagem. Essa mesma técnica de lavagem deve ser aplicada a qualquer recipiente (como a cubeta de um espectrofotômetro ou uma pipeta), que é reutilizado sem que esteja seco.

O trabalho de realizar uma titulação é grandemente reduzido pelo uso de um autotitador (Figura 2-12) no lugar de uma bureta. Esse equipamento transfere o reagente de um reservatório e registra o volume de reagente e a resposta de um eletrodo imerso na solução que está sendo titulada. A saída pode ser diretamente enviada para um computador para manipulação em uma planilha.

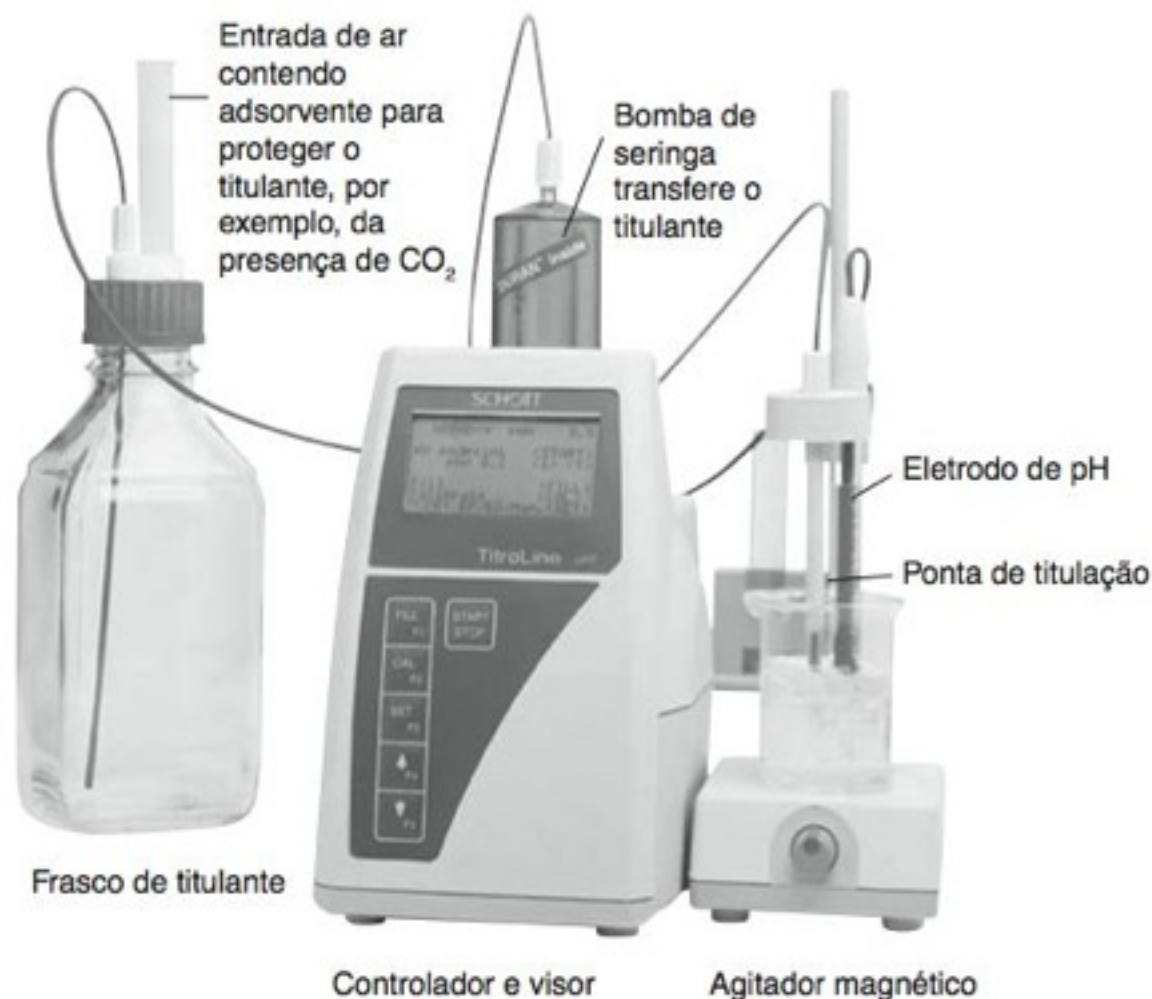


FIGURA 2-12 O autotitulador libera reagente de um frasco à esquerda para o béquer à direita. O eletrodo imerso no béquer monitora o pH ou a concentração de íons específicos. As leituras de volume e de pH podem ser diretamente inseridas em uma planilha. [Schott Instruments, Mainz, Alemanha, e Cole-Parmer Instruments, Vernon Hills, Illinois.]

Titulações de Massa e Titulações em Microescala

Para uma melhor precisão, mede-se a *massa* de reagente em vez do volume liberado por uma bureta ou uma seringa.¹⁶ A massa pode ser medida com maior precisão do que o volume.

Em procedimentos que podem tolerar uma precisão menor, a adoção da “microescala” em experimentos de graduação reduz o consumo de reagentes e a geração de resíduos. Uma bureta de baixo custo para estudantes pode ser construída a partir de uma pipeta de 2 mL graduada em intervalos de 0,01 mL.¹⁷ O volume pode ser lido até 0,001 mL, e as titulações podem ser feitas com uma precisão de 1%.

2-5 Balões Volumétricos

Um **balão volumétrico** é calibrado de modo a conter um determinado volume de solução a 20°C, quando a parte inferior do menisco é ajustada no centro do traço de aferição existente no colo do balão (Figura 2-13, Tabela 2-3). A maioria dos balões volumétricos traz gravado, no próprio balão, a identificação “TC 20°C”. Isso significa que o balão foi calibrado para *conter* o volume que é indicado, quando a temperatura é de 20°C. (Pipetas e buretas podem ser calibradas para *transferir*, “TD”, os volumes que estão indicados.) A temperatura do recipiente é importante, porque o líquido e o vidro se expandem quando aquecidos.

Para usar um balão volumétrico, primeiro dissolvemos por agitação a massa desejada de reagente com uma quantidade de líquido tal que o volume da solução obtida seja *menor* do que o volume do balão volumétrico. Então, adicionamos mais líquido e agitamos a solução novamente. O volume final deve ser ajustado com o maior volume possível de líquido homogeneizado dentro do balão. (Quando dois líquidos diferentes são misturados, há geralmente uma pequena variação de volume. O volume total *não* é a soma dos dois volumes que foram misturados. Agitando a solução no balão quase cheio, antes de atingir o seu colo, minimizamos a variação de volume quando o ajuste final for feito pela adição de líquido.) Para um melhor controle, adicionamos as gotas finais de líquido com uma pipeta, e *não* com um frasco-lavador. Após ajustar o líquido para o volume correto, colocamos a tampa com firmeza no lugar e invertemos o balão várias vezes para garantir a completa homogeneização. Antes de o líquido se tornar homogêneo, podemos observar estrias ou *schlieren*, que são pequenas inomogeneidades no índice de refração (surgem de regiões que refratam a luz diferentemente). Depois que as estrias desaparecerem, inverta o balão mais algumas vezes para assegurar a completa homogeneização.

A Figura 2-13 mostra como o líquido aparece no *centro* da marca de um balão volumétrico ou de uma pipeta. O nível do líquido deve ser ajustado observando-se ligeiramente acima ou abaixo da marca de aferição. A parte da frente e a parte de trás da marca de aferição descrevem uma elipse com o menisco no centro.

TABELA 2-3 Tolerâncias de balões volumétricos da Classe A

Capacidade do balão (mL)	Tolerância (mL)
1	± 0,02
2	± 0,02
5	± 0,02
10	± 0,02
25	± 0,03
50	± 0,05
100	± 0,08
200	± 0,10
250	± 0,12
500	± 0,20
1000	± 0,30
2000	± 0,50

Precisão se refere à reprodutibilidade.

Um balão volumétrico feito de Pyrex, Kimax ou outro vidro de baixo coeficiente de expansão térmica pode ser seco com segurança em uma estufa até pelo menos 320°C sem causar dano,¹⁸ embora raramente haja razões para secar um vidro acima de 150°C.

A identificação “TC” vem do verbo em inglês “To *Contain*”, que significa que o balão foi calibrado para *conter* o volume indicado. A identificação “TD” vem do verbo em inglês “To *Deliver*”, que significa que o material foi calibrado para *transferir* o volume indicado. (N.T.)

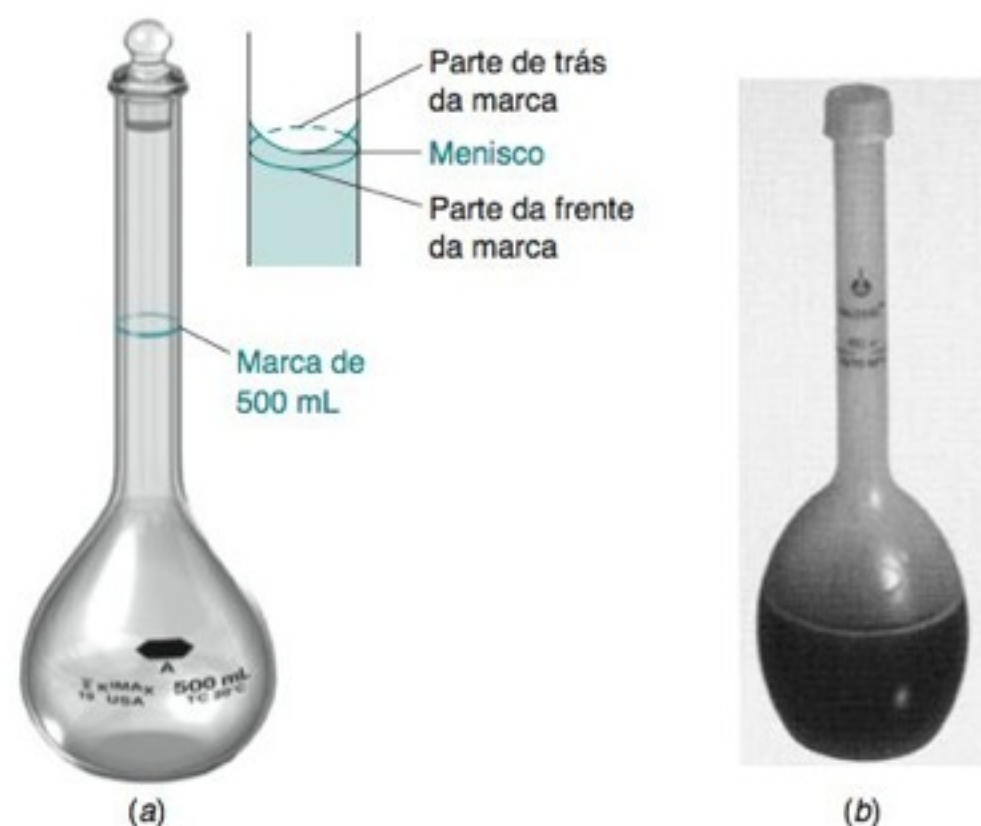


FIGURA 2-13 (a) Balão volumétrico de vidro Classe A mostrando a posição correta do menisco – no centro da elipse formada pelas partes frontal e posterior da marca de aferição quando observado acima ou abaixo dessa marca. Os balões volumétricos e as pipetas aferidas são calibradas para essa posição. (b) Balão volumétrico plástico de polipropileno Classe B para análise de traços. [Cortesia de Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.] As tolerâncias para balões de Classe A encontram-se na Tabela 2-3. As tolerâncias para a Classe B são duas vezes maiores que para a Classe A.

Exemplo de lavagem ácida: HNO_3 de alta pureza transferido de uma pipeta de vidro lavada com ácido não apresentava quantidades detectáveis de Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn ($< 0,01$ ppb). O mesmo ácido transferido por meio de uma pipeta limpa, mas não lavada com ácido, continha cada um dos metais supracitados em uma faixa de concentração de 0,5 a 9 ppb.¹⁹

O vidro é notório por *adsorver* traços de substâncias químicas – especialmente cátions. A **adsorção** é o processo em que uma substância adere à superfície. (Ao contrário, a **absorção** é o processo em que uma substância é retida dentro de outra, como a água é retida por uma esponja.) Para trabalhos criteriosos, devemos fazer uma **lavagem ácida** da vidraria para substituir as pequenas concentrações de cátions na superfície por H^+ . Para fazer isso, deixamos a vidraria, previamente limpa, de molho em uma solução de HCl ou de HNO_3 3-6 M (em uma capela) por mais de 1 h. Então, lavamos bem com água destilada e finalmente deixamos de molho, também em água destilada. O ácido pode ser reutilizado, desde que só seja usado para a limpeza de vidraria. A lavagem ácida é *especialmente* apropriada para vidraria nova, que sempre se considera como não estando limpa. O balão volumétrico de polipropileno na Figura 2-13b é projetado para a análise de traços (concentrações de partes por bilhão), na qual o analito pode ser perdido por adsorção nas paredes de um frasco de vidro.

Não sopre para fora a última gota de uma pipeta aferida (volumétrica).

TABELA 2-4 Tolerâncias das pipetas aferidas (volumétricas) Classe A

Volume (mL)	Tolerância (mL)
0,5	$\pm 0,006$
1	$\pm 0,006$
2	$\pm 0,006$
3	$\pm 0,01$
4	$\pm 0,01$
5	$\pm 0,01$
10	$\pm 0,02$
15	$\pm 0,03$
20	$\pm 0,03$
25	$\pm 0,03$
50	$\pm 0,05$
100	$\pm 0,08$

2-6 Pipetas e Seringas

Pipetas são usadas para transferir volumes conhecidos de líquidos. A *pipeta aferida*, ou *pipeta volumétrica*, na Figura 2-14a, é calibrada para transferir um volume fixo. A última gota de líquido não é drenada da pipeta e *não deve ser soprada*. A *pipeta graduada*, na Figura 2-14b, é calibrada como uma bureta. Ela é usada para transferir um volume variável, como, por exemplo, 5,6 mL. Nesse caso, pode-se iniciar a transferência na marca de 1,0 mL e terminar na marca de 6,6 mL. A pipeta aferida é mais exata, com tolerâncias que podem ser vistas na Tabela 2-4.



FIGURA 2-14 (a) Pipeta aferida (volumétrica) e (b) pipeta graduada (Mohr). [Cortesia da A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.]

Utilização de uma Pipeta Aferida (Volumétrica)

Com uma pera de borracha ou um outro dispositivo de sucção para pipetas, e *não a boca*, sugamos o líquido acima da marca de calibração. Descartamos então o líquido existente dentro da pipeta e repetimos essa operação uma ou duas vezes para remover traços de re-

agentes que foram usados anteriormente na pipeta. Após enchermos a pipeta pela terceira vez, ultrapassando a marca de calibração, rapidamente retiramos a pera e colocamos o dedo indicador sobre a ponta da pipeta. Pressionamos cuidadosamente a pipeta contra o fundo do recipiente ao remover a pera de borracha, o que ajuda a evitar que o líquido esorra para baixo da marca enquanto colocamos o dedo no lugar da pera de borracha. (Podemos usar também um dispositivo automático de sucção que permanece conectado à pipeta.) Limpamos o excesso de líquido na parte externa da pipeta com um pano limpo. *Tocamos a ponta da pipeta na parte interna lateral de um béquer* e escoamos o líquido até que a base do menisco atinja o centro da marca de aferição, como mostrado na Figura 2-13. A pipeta deverá encostar no béquer durante o escoamento do líquido. Desse modo, evita-se que fique alguma gota de líquido suspensa na ponta da pipeta quando o menisco atingir a marca de aferição.

Transferimos então a pipeta para o recipiente desejado e, *com a ponta da pipeta mantida encostada na parede do recipiente*, deixamos o líquido escoar por gravidade. Depois que o líquido terminar de escoar, mantemos a pipeta encostada na parede do recipiente por alguns segundos para garantir que todo o líquido escoou. *Não se deve soprar a última gota*. A pipeta deve ser mantida relativamente na vertical no fim da transferência. Quando terminarmos de usar a pipeta, ela deverá ser lavada com água destilada ou colocada de molho até ser lavada. As soluções não devem secar dentro da pipeta, pois a remoção de resíduos internos é muito difícil.

Micropipetas

As micropipetas (Figura 2-15) transferem volumes entre 1 e 1.000 mL ($1 \mu\text{L} = 10^{-6} \text{ L}$). O líquido fica contido em uma ponteira descartável de polipropileno, que é inerte para a maioria das soluções aquosas e para muitos solventes orgânicos, exceto o clorofórmio (CHCl_3). A ponteira também não é resistente aos ácidos nítrico e sulfúrico concentrados. Para evitar que aerossóis entrem no tubo da pipeta, as ponteiras podem ser dotadas de filtros de polipropileno. Os aerossóis podem corroer as partes mecânicas da pipeta ou contaminar experimentos biológicos.

Para usar uma micropipeta, colocamos uma ponteira nova ajustando-a firmemente contra o tubo da pipeta. As ponteiras devem ser mantidas em suas embalagens originais de tal forma que elas não sejam contaminadas pelos dedos. Ajustamos o volume desejado por meio do seletor no topo da pipeta. Apertamos o êmbolo até a primeira trava, que corresponde ao volume que foi selecionado. Mantemos a pipeta na *vertical*, mergulhamos a pipeta na solução do reagente, em uma profundidade de 3-5 mm, e *lentamente* soltamos o êmbolo para aspirar o líquido. Deixamos a ponteira no líquido por alguns segundos, para permitir a aspiração completa do líquido para o interior da ponteira. Retiramos a ponteira do líquido verticalmente, sem que ela encoste na parede do frasco. O volume de líquido aspirado para dentro da ponteira depende do ângulo e da profundidade, com relação à superfície da solução, em que se mantém a ponteira durante seu enchimento. Para transferir o líquido existente dentro da micropipeta, encostamos a ponteira na parede do frasco receptor e, suavemente, apertamos o êmbolo até a primeira trava. Após esperar alguns segundos para permitir que o líquido esorra das paredes internas da ponteira, apertamos o êmbolo para além da trava, de modo a transferir o líquido residual da ponteira. Uma boa maneira para se limpar uma ponteira nova é encher a pipeta com o reagente que será utilizado, de duas a três vezes, descartando-se o líquido a cada vez. A ponteira usada deve ser descartada ou, caso venha a ser usada novamente, deve ser cuidadosamente lavada com água destilada, utilizando-se um frasco-lavador. A ponteira dotada de filtro não pode ser lavada para reutilização (Figura 2-15b).

O procedimento que acabamos de descrever para a *aspiração* e a transferência de líquidos é denominado “modo direto”. O êmbolo é apertado até a primeira trava, e o líquido é então aspirado. Para expelir o líquido, o êmbolo é apertado além da primeira trava. No “modo reverso”, o êmbolo é apertado para além da primeira trava, de modo que um *excesso* de líquido também é introduzido. Para transferir o volume correto, aperta-se o êmbolo até a primeira trava, e não *além dela*. O modo reverso é bom para líquidos espumosos (soluções de proteínas ou de surfatantes) e viscosos (xaroposos).²¹

A Tabela 2-5 lista as tolerâncias para as micropipetas de um determinado fabricante. Com o desgaste das partes internas, a precisão e a exatidão de uma micropipeta podem diminuir de uma ordem de grandeza. Em um estudo²² feito com 54 micropipetas usadas em um laboratório biomédico, chegou-se a conclusão de que 12 delas tinham uma precisão e exatidão $\leq 1\%$. Cinco das 54 micropipetas tinham erros $\geq 10\%$. Quando 54 técnicos de controle de qualidade, em quatro companhias farmacêuticas, usaram cada uma uma micropipeta que funcionava adequadamente, dez técnicos tiveram uma exatidão e uma precisão $\leq 1\%$. A inexatidão de seis técnicos foi $\geq 10\%$. As micropipetas precisam sofrer calibração e manutenção periódicas (limpeza, troca de selo e lubrificação), e os operadores necessitam de certificação. Se o tempo médio até que as micropipetas fiquem fora da faixa de tolerân-

Um **aerossol** é uma suspensão de gotículas de um líquido ou partículas de um sólido na fase gasosa.

Fontes de erro para as micropipetas:²⁰

- Use a ponteira recomendada pelo fabricante. Outras ponteiras podem levar a uma vedação inadequada.
- Faça a sucção e o descarte do líquido três vezes antes da transferência do volume de amostra para molhar a pipeta e equilibrar seu interior com o vapor.
- A secagem desnecessária da ponteira pode levar a perda de amostra.
- O líquido e a ponteira devem estar à mesma temperatura. O volume de líquido frio transferido é menor do que o indicado, enquanto o volume de líquido quente é maior. Os erros são maiores para menores volumes.
- As micropipetas são calibradas à pressão ao nível do mar. Elas não estão calibradas para altitudes elevadas. Erros são maiores para volumes menores. Calibre sua pipeta na altitude em que você está.

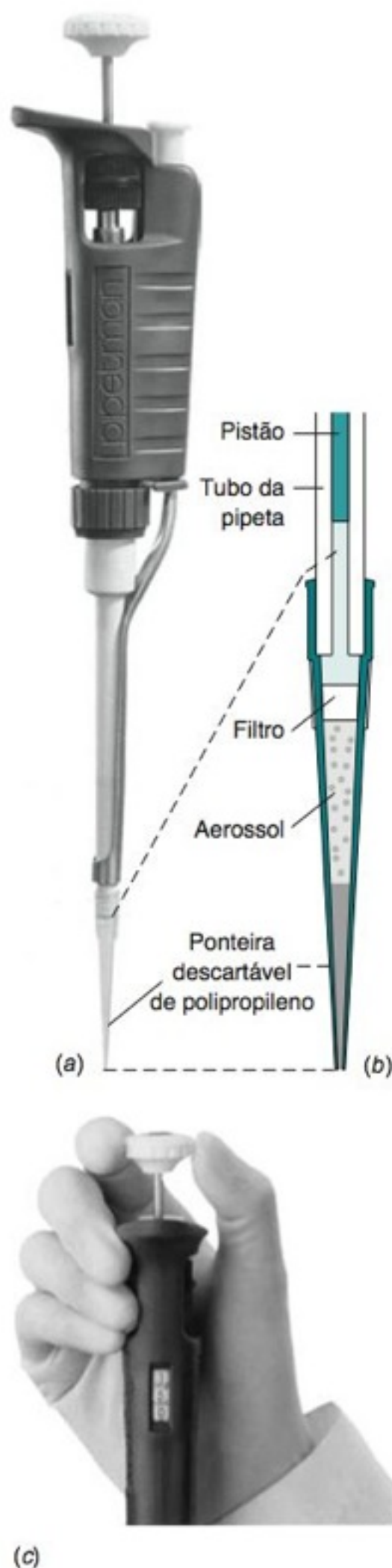


FIGURA 2-15 (a) Micropipeta com ponteira descartável de plástico. (b) Vista em detalhe da ponteira descartável dotada de filtro de polietileno. Esse filtro visa prevenir a contaminação do tubo da pipeta por aerossóis. (c) Seletor de volume de uma micropipeta indicando uma seleção de 150 µL. [Cortesia de Rainin Instrument Co., Emeryville, CA.]

A **exatidão** se refere à proximidade do valor verdadeiro.
A **precisão** se refere à reprodutibilidade.

cia é de 2 anos, é necessária uma calibração a cada 2 meses para que se certificar que 95% das micropipetas em um laboratório trabalhem dentro das especificações.²³ Você pode calibrar uma micropipeta medindo a massa de água que ela transfere, conforme descrito na Seção 2-9, ou por meio de um kit colorimétrico comercial.²⁴

TABELA 2-5 Tolerâncias de micropipetas segundo o fabricante

Volume da pipeta (µL)	A 10% do volume da pipeta		A 100% do volume da pipeta	
	Exatidão (%)	Precisão (%)	Exatidão (%)	Precisão (%)
Volume Variável				
0,2-2	± 8	± 4	± 1,2	± 0,6
1-10	± 2,5	± 1,2	± 0,8	± 0,4
2,5-25	± 4,5	± 1,5	± 0,8	± 0,2
10-100	± 1,8	± 0,7	± 0,6	± 0,15
30-300	± 1,2	± 0,4	± 0,4	± 0,15
100-1 000	± 1,6	± 0,5	± 0,3	± 0,12
Volume Fixo				
10			± 0,8	± 0,4
25			± 0,8	± 0,3
100			± 0,5	± 0,2
500			± 0,4	± 0,18
1 000			± 0,3	± 0,12

FONTE: Dados de Hamilton Co., Reno, NV.

Seringas

Seringas de microlitro, como a da Figura 2-16, apresentam volumes de 1 a 500 µL e possuem exatidão e precisão próximas de 1%. Antes de usar uma seringa, deve-se encher e descartar seu volume várias vezes com o líquido que será utilizado. Essa operação é feita de modo a lavar as paredes do vidro e remover as bolhas de ar. A agulha metálica é atacada por ácidos fortes, por isso poderá contaminar de forma acentuada soluções ácidas com ferro. Uma seringa é mais confiável do que uma micropipeta, mas requer mais cuidados quanto ao manuseio e à limpeza.



FIGURA 2-16 Seringa Hamilton com um volume de 1 µL e divisões de 0,02 µL no corpo de vidro. [Cortesia de Hamilton Co., Reno, NV.]

2-7 Filtração

Na **análise gravimétrica**, a massa do produto de uma reação é medida para determinar quanto de um constituinte está presente. Os precipitados provenientes de análises gravimétricas são coletados por filtração, depois são lavados e, por último, secados. A maioria dos precipitados é coletada em um **funil de vidro sinterizado** (também chamado de cadinho filtrante de Gooch) com sucção para acelerar a filtração (Figura 2-17). A placa porosa de vidro no funil permite que o líquido passe, mas retém os sólidos. O funil vazio é, primeiramente, seco a 110°C e pesado. Após coletar o sólido e ser seco novamente, o funil e seu conteúdo são pesados uma segunda vez, para determinar a massa de sólido coletada. O líquido no qual a substância precipita ou cristaliza é chamado de **água-mãe**. O líquido que passa pelo filtro é chamado **filtrado**.

Em alguns procedimentos gravimétricos, a **calcinação** (aquecimento a alta temperatura por meio um bico de Bunsen ou de um forno) é usada para converter um precipitado em um composto de composição constante conhecida. Por exemplo, o Fe³⁺ precipita como óxido de ferro hidratado, FeOOH · xH₂O, com composição variável. A calcinação converte-o em Fe₂O₃ puro antes de ser pesado. Quando um precipitado vai ser calcinado, ele é coletado em um **papel-filtro sem cinzas**, que deixa uma pequena quantidade de resíduo quando queimado.

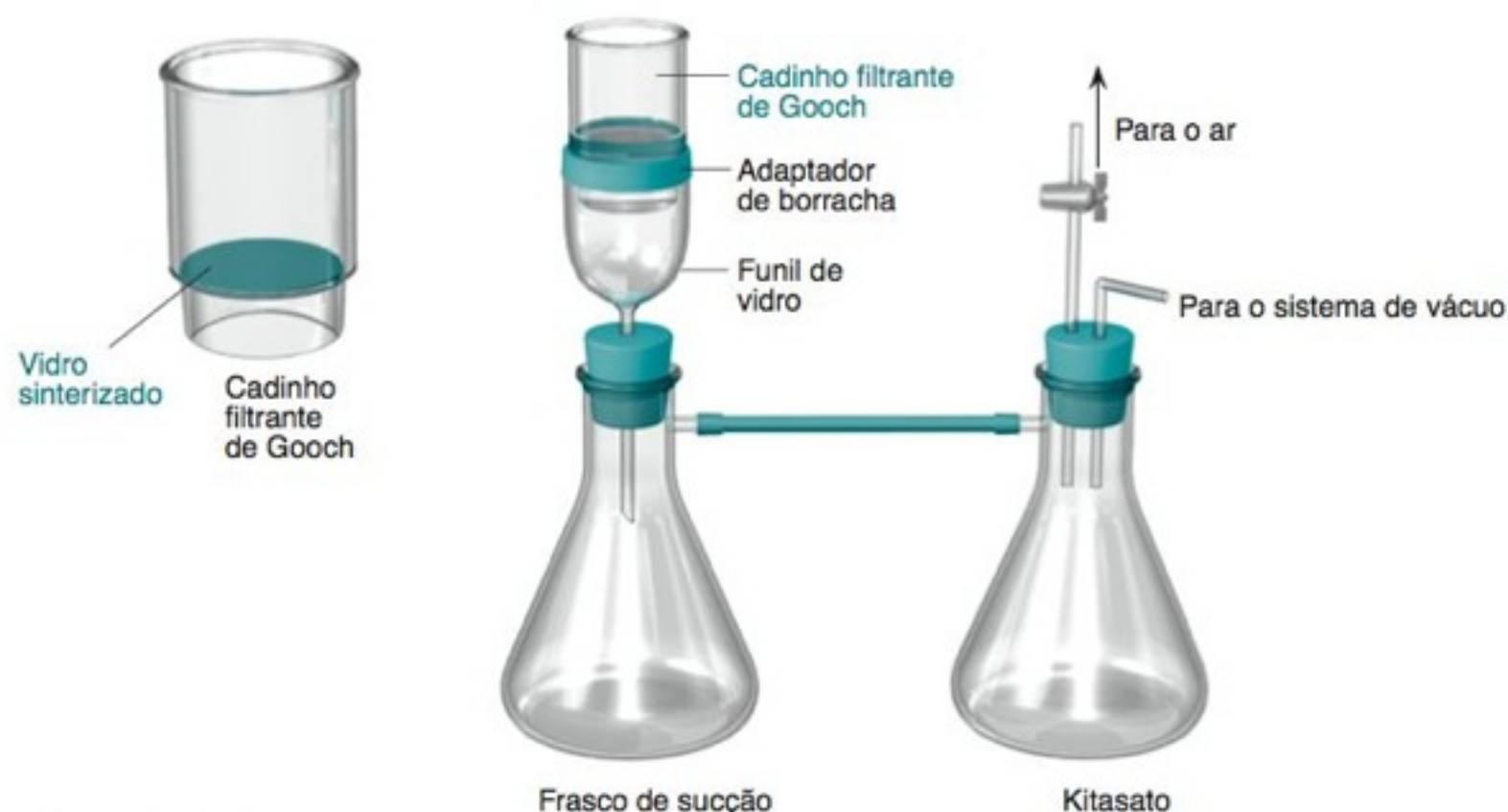


FIGURA 2-17 Filtração com um cadinho de Gooch que possui um disco de vidro poroso (*sinterizado*) através do qual o líquido pode passar. A armadilha (em inglês *trap*) evita que o líquido seja acidentalmente aspirado para dentro do sistema de vácuo.

Para usar o papel-filtro em um funil cônico de vidro, dobramos o papel em quartos, isolamos um dos cantos (para permitir uma firme adaptação ao funil) e colocamos o papel no funil (Figura 2-18). O papel deve ajustar-se perfeitamente e ser molhado com uma pequena quantidade de água destilada. Quando o líquido é despejado no funil, uma coluna de líquido contínua deverá encher a haste do funil (Figura 2-19). O peso do líquido na haste do funil ajuda a acelerar a filtração.

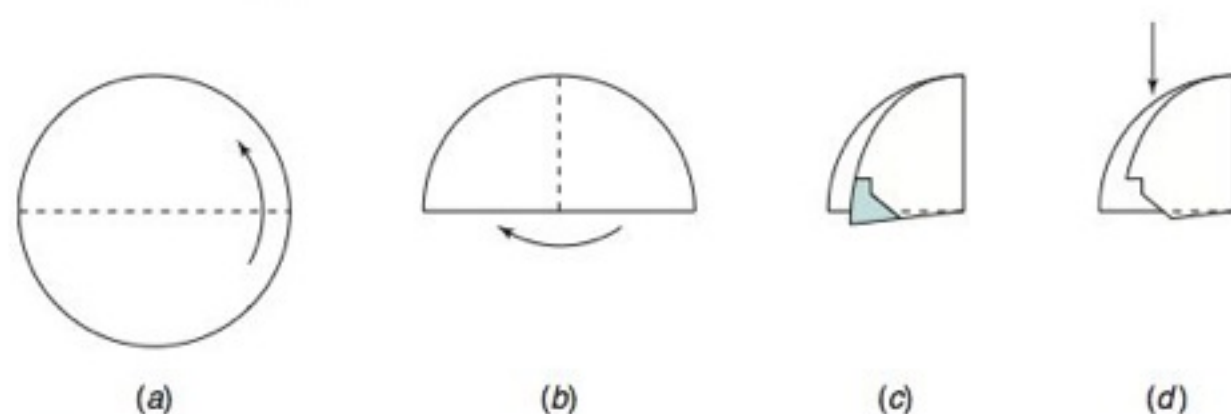


FIGURA 2-18 Dobra de papel-filtro para um funil cônico. (a) Dobre o papel ao meio. (b) Então, dobre-o ao meio novamente. (c) Separe um canto, para acomodar melhor o papel no funil. (d) Abra o lado que não foi separado quando for ajustar o papel ao funil.

Para filtrar, vertemos a lama de um precipitado com o auxílio de um bastão de vidro para dentro do funil, evitando, assim, que a lama escorra pelo lado de fora do bquer (Figura 2-19). (Uma **lama** é uma suspensão de um sólido em um líquido.) As partículas aderidas ao bquer ou ao bastão podem ser desprendidas com um *policial*, que é um bastão de vidro com um pedaço de borracha chato preso a uma de suas extremidades. Usamos um jato do líquido apropriado de lavagem, contido em um frasco-lavador, para transferir as partículas que estão na borracha e no vidro para o filtro. Caso o precipitado venha a ser calcinado, as partículas que permanecem no bquer podem ser retiradas esfregando-se um pequeno pedaço de papel-filtro umedecido sobre elas e colocando este dentro do funil, para ser calcinado junto com o restante do precipitado.



FIGURA 2-19 Filtração de um precipitado. O funil cônico está apoiado em um aro de metal, que está preso a um suporte. Esses detalhes não estão mostrados na figura.

2-8 Secagem

Reagentes, precipitados e vidraria são convenientemente secos em uma estufa a 110°C. (Alguns produtos químicos necessitam de outras temperaturas.) *Qualquer coisa que se coloque na estufa deve ser rotulada.* Usamos um bquer coberto com um vidro de relógio (Figura 2-20) para diminuir a contaminação por poeira durante a secagem. É uma boa prática cobrir todos os recipientes que estão sobre a bancada, para prevenir contaminação por poeira.

A massa de um precipitado gravimétrico é medida pela pesagem de um cadinho filtrante vazio e seco, antes do procedimento analítico, e pela pesagem do mesmo cadinho com o produto seco, após o procedimento analítico. Para pesar o cadinho vazio, ele deve ser levado a uma “massa constante”. Inicialmente, ele é seco em uma estufa por 1 h ou mais e, então, resfriado por 30 minutos em um dessecador. O cadinho é então pesado e aquecido por 30 minutos.

A poeira é uma fonte de contaminação em todos os experimentos, por isso ...

Cubra todos os recipientes sempre que for possível.



FIGURA 2-20 Uso do vidro de relógio como cobertura, para proteger da poeira, enquanto o reagente ou cadinho seca em estufa.



FIGURA 2-21 (a) Dessecador usual. (b) Dessecador a vácuo, que pode ser evacuado pela saída lateral na tampa e então selado pela rotação da junta que contém a saída. A secagem é mais eficiente a baixa pressão. [Cortesia da A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.]

Novamente, ele é resfriado e pesado. Quando as pesagens sucessivas variarem de $\pm 0,3$ mg, o cadinho atingiu a “massa constante”. Se o cadinho está quente enquanto ele é pesado, ele cria correntes convectivas que fornecem um peso falso. Um forno de micro-ondas pode ser usado no lugar de uma estufa elétrica para secar reagentes e cadinhos. Como sugestão, o aquecimento inicial pode ser feito por um período de 4 minutos, com aquecimentos subsequentes de 2 minutos. O tempo de resfriamento, antes de ele ser pesado, pode ser de 15 minutos.

Um **dessecador** (Figura 2-21) é um recipiente fechado que contém um agente de secagem chamado **dessecante** (Tabela 2-6). A tampa é engraxada para que feche de forma hermética. O dessecante é colocado abaixo do disco perfurado na parte de baixo do dessecador. Um dessecante, que não está na tabela mas que também é usado, é o ácido sulfúrico a 98% m/m. Após colocar um objeto quente no dessecador, deixamos a tampa entreaberta por alguns minutos, até que o objeto tenha resfriado um pouco. Essa prática evita que a tampa salte quando o ar interno se aquece. Para abrir um dessecador, deslizamos a tampa lateralmente antes de tentar puxá-la para cima.

TABELA 2-6 Eficiência de agentes dessecantes

Agente	Fórmula	Água residual na atmosfera ($\mu\text{g de H}_2\text{O/L}$) ^a
Perclorato de magnésio anidro	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	0,2
“Anidrona”	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1 - 1,5\text{H}_2\text{O}$	1,5
Óxido de bário	BaO	2,8
Alumina	Al_2O_3	2,9
Pentóxido de fósforo	P_4O_{10}	3,6
Sulfato de cálcio (Drierita) ^b	CaSO_3	67
Sílica gel	SiO_2	70

a. Uma corrente de nitrogênio úmido passou sobre cada um dos dessecantes, e a água remanescente no gás foi condensada e pesada. [A. I. Vogel, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. 3 ed. (New York: Wiley, 1961.) p. 178.] Para a secagem de gases, o gás deve passar através de um tubo de Nafion com 60 cm de comprimento. A 25°C, a umidade residual é de 10 $\mu\text{g/L}$. Se o sistema de secagem é mantido a 0°C, a umidade residual é de 0,8 $\mu\text{g/L}$. [K. J. Leckrone and J. M. Hayes, “Efficiency and Temperature Dependence of Water Removal by Membrane Dryes”, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 911.]

b. A drierita usada pode ser recuperada irradiando-se porções de 1,5 kg em um cristalizador Pyrex de 100 \times 190 mm em um forno de micro-ondas por 15 minutos. Misture o sólido, aqueça-o por 15 minutos, novamente, e ponha o material seco e quente de volta ao seu recipiente original. Use espaçadores de vidro pequenos entre o cristalizador e o prato de vidro do forno de micro-ondas, para proteger o prato. [J. A. Green and R. W. Goetz, “Recycling Drierite”, *J. Chem. Ed.* **1991**, 68, 429.]

2-9 Calibração de Vidraria Volumétrica

O procedimento para calibração de uma bureta é dado ao fim deste capítulo.

Todos os instrumentos que usamos têm algum tipo de escala para medir quantidades como massa, volume, força ou corrente elétrica. Os fabricantes, normalmente, certificam que a quantidade medida se encontra dentro de certa *tolerância* com relação à quantidade real. Por exemplo, uma pipeta aferida (volumétrica) Classe A, de 10 mL, tem um certificado atestando que, quando usada de forma adequada, o volume que ela transfere é de $10,00 \pm 0,02$ mL. Entretanto, quando se usa a pipeta várias vezes, pode-se transferir $10,016 \text{ mL} \pm 0,004 \text{ mL}$. Ou seja, a pipeta

transfere, quando utilizada diversas vezes, em média 0,016 mL a mais do que o volume que é indicado. A **calibração** é o processo para medir a quantidade real de massa, de volume, de força, de corrente elétrica etc., que corresponde à quantidade indicada na escala de um instrumento.

Para maior exatidão, calibramos a vidraria volumétrica de modo a medir o volume real que está contido ou que é transferido por um determinado instrumento. Isso é feito medindo-se a massa de água transferida ou contida no instrumento e usando a massa específica da água para converter massa em volume.

Em trabalhos mais cuidadosos, é necessário levar em conta a expansão térmica das soluções e da vidraria em função da variação de temperatura. Para esse propósito, devemos conhecer a temperatura do laboratório no momento em que as soluções são preparadas e também no momento em que são usadas. A Tabela 2-7 mostra que a água pura, próximo de 20°C, se expande em torno de 0,02% por grau. Como a concentração de uma solução é proporcional à sua massa específica, podemos escrever

Correção para a expansão térmica:
$$\frac{c'}{d'} = \frac{c}{d} \quad (2-2)$$

A concentração de uma solução diminui quando a temperatura aumenta.

em que c' e d' são a concentração e a massa específica na temperatura T' , e c e d são aplicadas na temperatura T .

TABELA 2-7 Massa específica da água

Temperatura (°C)	Massa específica (g/mL)	Volume de 1 g de água (mL)	
		Na temperatura observada ^a	Corrigida para 20°C ^b
10	0,999 702 6	1,001 4	1,001 5
11	0,999 608 4	1,001 5	1,001 6
12	0,999 500 4	1,001 6	1,001 7
13	0,999 380 1	1,001 7	1,001 8
14	0,999 247 4	1,001 8	1,001 9
15	0,999 102 6	1,002 0	1,002 0
16	0,998 946 6	1,002 1	1,002 1
17	0,998 777 9	1,002 3	1,002 3
18	0,998 598 6	1,002 5	1,002 5
19	0,998 408 2	1,002 7	1,002 7
20	0,998 207 1	1,002 9	1,002 9
21	0,997 995 5	1,003 1	1,003 1
22	0,997 773 5	1,003 3	1,003 3
23	0,997 541 5	1,003 5	1,003 5
24	0,997 299 5	1,003 8	1,003 8
25	0,997 047 9	1,003 0	1,003 0
26	0,996 786 7	1,004 3	1,004 2
27	0,996 516 2	1,004 6	1,004 5
28	0,996 236 5	1,004 8	1,004 7
29	0,996 947 8	1,005 1	1,005 0
30	0,996 650 2	1,005 4	1,005 3

a. Corrigida para o empuxo por meio da Equação 2-1.

b. Corrigida para o empuxo e expansão do vidro borossilicato (0,001 0% K⁻¹)

EXEMPLO Efeito da Temperatura na Concentração de uma Solução

Uma solução aquosa com uma concentração de 0,031 46 M foi preparada no inverno, quando a temperatura do laboratório era de 17°C. Qual a molaridade dessa solução em um dia em que a temperatura é de 25°C?

Solução Admita que a expansão térmica da solução diluída é igual à expansão térmica da água pura. Então, usando a Equação 2-2 e as massas específicas da Tabela 2-7, podemos escrever

$$\frac{c' \text{ a } 25^{\circ}\text{C}}{0,997\,05 \text{ g/mL}} = \frac{0,031\,46 \text{ M}}{0,998\,78 \text{ g/mL}} \Rightarrow c' = 0,031\,41 \text{ M}$$

A concentração diminuiu de 0,16% no dia mais quente.

Recipientes de tamanho pequeno, ou com formato fora do usual, devem ser calibrados com Hg, que é mais fácil de ser adicionado à vidraria do que a água. O Hg é 13,6 vezes mais denso do que a água. Esse é um procedimento para pesquisadores, não para estudantes.

A pipeta transfere menos volume a 20°C do que a 27°C, pois o vidro se contrai ligeiramente quando a temperatura diminui. A vidraria volumétrica é normalmente calibrada a 20°C.

O Pirex e outros vidros borossilicatos expandem-se cerca de 0,0010% por grau próximo da temperatura ambiente. Portanto, se a temperatura de um recipiente aumenta 10°C, o seu volume aumentará em torno de $(10)(0,0010\%) = 0,010\%$. Para a maioria dos trabalhos, essa expansão é insignificante.

Para calibrar uma pipeta volumétrica de 25 mL, deve-se inicialmente pesar um pesa-filtro vazio, como mostrado na Figura 2-20. Então, enchamos a pipeta com água destilada até a marca, transferimos a água para o pesa-filtro, que é fechado com a tampa para evitar a evaporação. Pesamos o pesa-filtro novamente para determinar a massa de água transferida pela pipeta. Finalmente, usamos a Equação 2-3 para converter a massa em volume.

$$\text{volume real} = (\text{grama de água}) \times (\text{volume de H}_2\text{O na Tabela 2-7}) \quad (2-3)$$

EXEMPLO Calibração de uma Pipeta

Um pesa-filtro vazio tem uma massa de 10,313 g. Após adicionar a água proveniente de uma pipeta de 25 mL, a massa passou a ser de 35,225 g. Se a temperatura do laboratório é de 27°C, determine o volume de água transferido pela pipeta.

Solução A massa de água é $35,225 - 10,313 = 24,912$ g. Utilizando a Equação 2-3 e a penúltima coluna da Tabela 2-7, o volume de água é $(24,912 \text{ g})(1,0046 \text{ mL/g}) = 25,027 \text{ mL}$, a 27°C. A última coluna na Tabela 2-7 informa qual seria o volume se a pipeta estivesse a 20°C. Essa pipeta transferiria $(24,912 \text{ g})(1,0045 \text{ mL/g}) = 25,024 \text{ mL}$, a 20°C.

2-10 Introdução ao Excel® da Microsoft

Caso você já saiba usar uma planilha eletrônica, pode pular esta seção. Uma planilha eletrônica é uma ferramenta essencial para manipulação de dados quantitativos. Na química analítica, as planilhas eletrônicas podem nos ajudar com as curvas de calibração, as análises estatísticas, as curvas de titulação e os problemas de equilíbrio. Elas nos permitem realizar, com rapidez, experimentos de simulação nos quais investigamos os efeitos de um ácido mais forte, ou de uma força iônica diferente, sobre uma curva de titulação. Neste livro, usamos a planilha eletrônica Excel® da Microsoft como uma ferramenta para a resolução de problemas em química analítica.²⁵ Embora você possa pular esta seção sem perda de continuidade, as planilhas eletrônicas enriquecerão a sua compreensão da química analítica e proporcionarão uma valiosa ferramenta para ser usada além deste curso.

Começando: Cálculo da Massa Específica da Água

Vamos preparar uma planilha eletrônica para calcular a massa específica da água a partir da equação

$$\text{Massa específica (g/mL)} = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 \quad (2-4)$$

Esta equação é exata até cinco casas decimais na faixa de 4°C a 40°C.

em que T é a temperatura (°C), $a_0 = 0,99989$, $a_1 = 5,3322 \times 10^{-5}$, $a_2 = -7,5899 \times 10^{-6}$ e $a_3 = 3,6719 \times 10^{-8}$.

A planilha eletrônica em branco na Figura 2-22a possui as colunas assinaladas por A, B, C e as linhas numeradas 1, 2, 3, ..., 12. A posição que corresponde à coluna B e à linha 4 é chamada *célula* B4.

Comece a preencher uma planilha eletrônica com um título que facilite a identificação do seu conteúdo. Na Figura 2-22b, clique com o botão esquerdo do mouse na célula A1 e escreva “Cálculo da Massa Específica da H₂O com a Equação 2-4”. A seguir, clique na célula A2 e escreva “(usando o prazeroso livro de Dan Harris)”, sem aspas. O computador automaticamente expande o texto para as células vizinhas. Para salvar a planilha digitada, clique no botão Office no canto superior esquerdo e selecione Salvar como. Dê à planilha um nome que descreverá para você o que ela contém bem depois de já ter esquecido dela. Salve o arquivo em um local que você possa encontrar no futuro. A informação armazenada no seu computador é tão boa quanto a sua capacidade de recuperá-la. Nas versões anteriores do Excel, selecione o menu Arquivo para encontrar o comando Salvar como.

Adotamos neste livro uma convenção em que as constantes são colocadas na coluna A. Selecione a célula A4 e escreva “Constantes:”, como cabeçalho da coluna. Selecione a célula A5 e escreva “a₀ =”. Depois, selecione a célula A6 e escreva o número 0,99989 (sem espaços). Nas células A7 a A12, escreva as constantes restantes. Observe que as potências de dez são escritas, por exemplo, no formato E-5 para 10⁻⁵.

Após digitar “5,3322 E-5” na célula A8, a planilha provavelmente exibirá “5,33 E-5”, muito embora algarismos adicionais sejam mantidos na memória. Para mostrar o número desejado de algarismos em notação científica, clique na célula A8 e selecione a guia Início

		Colunas		
Linhas		A	B	C
	1			
	2			
	3			
	4		Célula B4	
	5			
	6			
	7			
	8			
	9			
	10			
	11			
	12			

(a)

	A	B	C
1	Cálculo da massa específica da água com a Equação 2-4		
2	(por meio do prazeroso livro de Dan Harris)		
3			
4	Constantes:		
5	a0 =		
6	0,99989		
7	a1 =		
8	5,3322E-05		
9	a2 =		
10	-7,5899E-06		
11	a3 =		
12	3,6719E-08		

(b)

	A	B	C
1	Cálculo da massa específica da água com a Equação 2-4		
2	(por meio do prazeroso livro de Dan Harris)		
3			
4	Constantes:	Temp. (°C)	Massa específica (g/mL)
5	a0 =	5	0,99997
6	0,99989	10	
7	a1 =	15	
8	5,3322E-05	20	
9	a2 =	25	
10	-7,5899E-06	30	
11	a3 =	35	
12	3,6719E-08	40	

(c)

	A	B	C
1	Cálculo da massa específica da água com a Equação 2-4		
2	(por meio do prazeroso livro de Dan Harris)		
3			
4	Constantes:	Temp. (°C)	Massa específica (g/mL)
5	a0 =	5	0,99997
6	0,99989	10	0,99970
7	a1 =	15	0,99911
8	5,3322E-05	20	0,99821
9	a2 =	25	0,99705
10	-7,5899E-06	30	0,99565
11	a3 =	35	0,99403
12	3,6719E-08	40	0,99223
13			
14	Fórmula:		
15	C5 = \$A\$6+\$A\$8*B5+\$A\$10*B5^2+\$A\$12*B5^3		

(d)

FIGURA 2-22 Evolução de uma planilha eletrônica durante o cálculo da massa específica da água.

no topo da planilha no Excel 2007. Vá para o grupo Número e clique na pequena seta na parte inferior direita. Deve aparecer a janela Formatar Células. Selecione “Científico” e 4 casas decimais. Quando clicar em OK, a entrada na célula A8 será “5,3322 E-5”. Caso precise de mais espaço para o número de algarismos, posicione o mouse na linha vertical do topo da coluna e redimensione a mesma. Nas versões anteriores do Excel, vá para a opção Formatar e então selecione “Células” para abrir a janela de formatação. Podemos formatar todos os números na coluna A clicando no topo da coluna antes de introduzir o formato. A planilha eletrônica deverá agora ficar parecida com a que é mostrada na Figura 2-22b.

Na célula B4, escreva o cabeçalho “Temp (°C)”. Na versão 2007 do Excel, podemos encontrar o símbolo para grau na guia Inserir clicando em Símbolo. Nas versões anteriores do Excel, vá para o menu Inserir e selecione Símbolo. Agora, escreva as temperaturas de 5 até 40 nas células B5 até B12. Essa é a nossa *entrada* para a planilha eletrônica. A *saída* será constituída pelos valores calculados de massa específica na coluna C.

Na célula C4, escrevemos o cabeçalho “Massa específica (g/mL)”. A célula C5 é a mais importante da tabela. Nela será escrita a seguinte *fórmula*:

$$= \$A\$6 + \$A\$8*B5 + \$A\$10*B5^2 + \$A\$12*B5^3$$

Tanto faz se você usa ou não espaços entre os operadores aritméticos. Quando você aperta ENTER, o número 0,99997 aparece na célula C5. A fórmula anterior é a tradução da Equação 2-4 em termos de planilha eletrônica. \$A\$6 refere-se à constante na célula A6. Vamos explicar o sinal de cifrão logo adiante. B5 refere-se ao valor da temperatura na célula B5. O sinal de multiplicação é *, e o sinal de exponenciação é ^. Por exemplo, o termo “\$A\$12*B5^3” significa “(conteúdo da célula A12) × (conteúdo da célula B5)³”.

Veremos agora a principal propriedade “mágica” de uma planilha eletrônica. Marcamos a célula C5 e as células vazias abaixo dela, de C6 até C12. Na guia Início, acima de

As fórmulas começam com o sinal de igual. Os operadores aritméticos em uma planilha eletrônica são

- + adição
- subtração
- * multiplicação
- / divisão
- ^ exponenciação

Os três tipos de entrada no exemplo foram:

rótulo a3=
número 4,4E-05
fórmula = \$A\$8*B5

A ordem de operações é a seguinte:

1. Sinal de negativo (sinal de menos antes de um termo)
2. Exponenciação
3. Multiplicação ou divisão (calculada da esquerda para a direita)
4. Adição ou subtração (calculada da esquerda para a direita)

As operações entre parênteses são feitas a partir do mais interno.

Documentação significa disponibilizar a informação. Se uma determinada planilha eletrônica só pode ser lida pela pessoa que a fez, isso indica que a sua documentação não é boa e necessita ser melhorada. (O mesmo acontece com os cadernos de laboratório!)

Referência absoluta: \$A\$8
Referência relativa: B5

Salve seus arquivos frequentemente durante uma sessão de trabalho e faça uma cópia de segurança de tudo que você não quer perder.

Edição, clique na seta para baixo e selecione Para Baixo. Nas versões anteriores do Excel, escolhemos no menu Editar a opção Preencher e depois selecionamos Para baixo. Esse procedimento copia a fórmula de C5 para dentro das células abaixo dela e calcula, em cada uma das células selecionadas, os resultados. A massa específica da água em cada temperatura aparece então na coluna C, na Figura 2-22d. Podemos fazer com que os números apareçam no formato decimal, e não em notação científica. Clique na seta na parte inferior direita em Número na guia Início. Em Formatar Células, selecione Número e cinco casas decimais.

Nesse exemplo, fizemos três tipos de entradas. *Rótulos*, tal como “a0 =”, foram escritos como texto. Uma entrada que não começa com um dígito ou um sinal de igual é tratada como texto. *Números*, como 25, foram digitados em algumas células. A planilha eletrônica trata um número de maneira diferente de um texto. Na célula C5, entramos com uma *fórmula*, que necessariamente começa com um sinal de igual.

Operações Aritméticas e Funções

Adição, subtração, multiplicação, divisão e exponenciação têm os símbolos +, -, *, / e ^, respectivamente. *Funções* como Exp(·) podem ser digitadas ou selecionadas a partir da guia Fórmula no Excel 2007. Nas versões anteriores do Excel, selecionamos o menu Inserir. Nesse menu, seleciona-se a opção Função. A função Exp(·) eleva o número “e” à potência contida entre parênteses. Outras funções como Ln(·), Log(·), Sen (·) e Cos(·) também estão disponíveis.

A ordem das operações aritméticas em uma fórmula é o sinal de negativo primeiro, seguido por ^, seguido por * ou / (calculadas na ordem do seu aparecimento, da esquerda para a direita), seguidas finalmente por + ou - (também calculadas da esquerda para a direita). Utilizamos parênteses para garantir a ordem correta nas operações aritméticas. O conteúdo dos parênteses é calculado primeiro, antes de serem realizadas as operações fora dos parênteses. Eis alguns exemplos:

$$\begin{aligned}9/5*100+32 &= (9/5)*100+32 = (1,8)*100+32 = (1,8*100)+32 = (180)+32 = 212 \\9/5*(100+32) &= 9/5*(132) = (1,8)*(132) = 237,6 \\9+5*100/32 &= 9+(5*100)/32 = 9+(500)/32 = 9+(500/32) = 9+(15,625) = 24,625 \\9/5^2+32 &= 9/(5^2)+32 = (9/25)+32 = (0,36)+32 = 32,36 \\-2^2 &= 4 \quad \text{mas} \quad -(2^2) = -4\end{aligned}$$

Quando estamos em dúvida sobre como uma expressão será calculada pelo computador, utilizamos parênteses para forçar que se faça o cálculo na ordem desejada.

Documentação e Facilidade de Leitura

A primeira *documentação* importante em uma planilha eletrônica é o nome do arquivo. Um nome como “Exp 10 Gráfico Gran” é muito mais expressivo do que “Laboratório Químico”. O próximo aspecto importante é o título no topo da planilha eletrônica, que nos diz o seu propósito. Para lembrar quais as fórmulas usadas na planilha eletrônica, adicionam-se linhas de texto (rótulos) no fim da planilha eletrônica. Na célula A14, escrevemos “Fórmula”, e na célula A15 escrevemos “C5 = \$A\$6+\$A\$8*B5+\$A\$10*B5^2+\$A\$12*B5^3”. A maneira mais certa de documentar a fórmula é copiar o texto da barra de fórmula na célula C5. Vamos à célula A15, digitamos “C5” e então colamos o texto que copiamos.

Nós melhoramos a *leitura* dos dados de nossa planilha selecionando o número (decimal) ou o formato de notação científica e especificando quantas casas decimais devem ser mostradas. A planilha retém mais dígitos em sua memória, mesmo que apenas 5 sejam mostrados.

Referências Absolutas e Relativas

A fórmula “=A\$8*B5” faz referência às células A8 e B5 de maneira diferente. \$A\$8 é uma *referência absoluta* para o conteúdo da célula A8. Não importa onde a célula \$A\$8 é chamada na planilha eletrônica, o computador vai até a célula A8 para procurar um número. “B5” é uma *referência relativa* na fórmula na célula C5. Quando chamado a partir da célula C5, o computador vai na célula B5 para procurar um número. Quando chamado a partir da célula C6, o computador vai na célula B6 para procurar um número. Se chamado a partir da célula C19, o computador irá olhar a célula B19. Por isso, a célula escrita sem o sinal de cifrão é chamada referência relativa. Se quisermos que o computador só olhe na célula B5, então devemos escrever “\$B\$5”.

2-11 Fazendo Gráficos com o Excel

Gráficos são muito importantes para a compreensão das relações quantitativas. Para fazer um gráfico no Excel 2007 a partir da planilha eletrônica da Figura 2-22d, vá até a guia Inse-

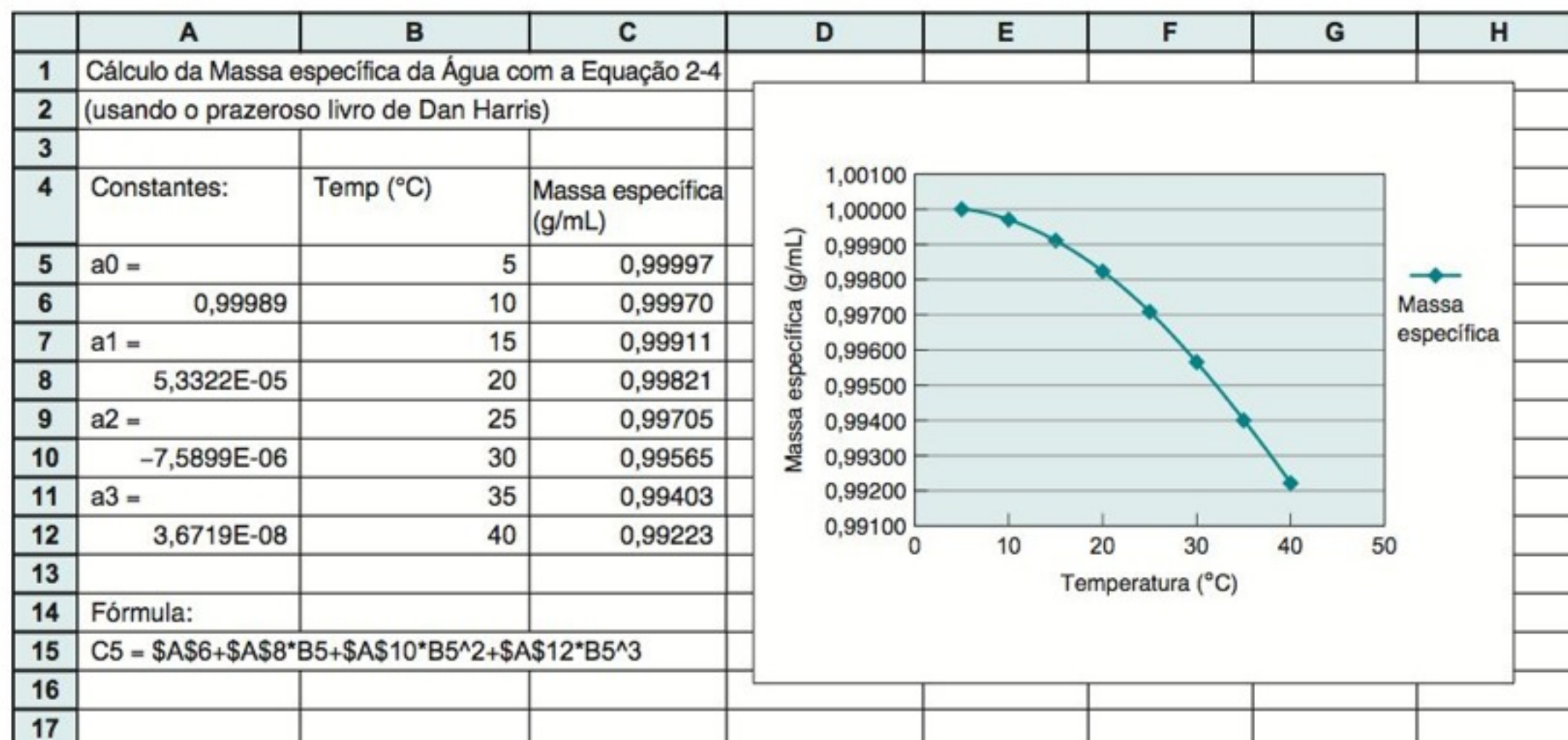


FIGURA 2-23 Primeiro gráfico de massa específica feito por meio do Excel.

rir e selecione Gráfico. Clique em Dispersão e selecione a opção de dispersão com linhas suaves e marcadores. O outro gráfico mais comum que se faz é Dispersão somente com marcadores. Arraste o gráfico em branco com o mouse até a direita dos dados. Em Ferramentas de Gráfico, selecione Design e clique em Selecionar dados. Clique em Adicionar. Para nomear a série, escreva “Massa específica”, sem as aspas. Para os valores de X, selecione células de B5 a B12. Para os valores de Y, apague o que estava na caixa e selecione as células de C5 a C12. Clique OK duas vezes. Clique no interior da área do gráfico e selecione em Ferramentas de Gráfico a opção Formatar. A Área do Gráfico Formatar Seleção fornece opções para as cores de borda de preenchimento do gráfico. Para Preenchimento, selecione Preenchimento sólido e Cor branca. Para Cor da Borda, selecione Linha sólida. Agora temos um gráfico branco circundado por uma margem preta.

Para adicionar um título ao eixo X, selecione Layout em Ferramentas de Gráfico. Clique em Títulos dos Eixos e Título do Eixo Horizontal Principal. Clique em Título Abaixo do Eixo. Uma expressão genérica de título aparecerá no gráfico. Selecione e digite “Temperatura (°C)” sobre o título. O símbolo de grau é obtido clicando na guia Inserir e depois Símbolo. Para colocar um título no eixo Y, selecione novamente Layout em Ferramentas de Gráfico. Clique em Títulos de Eixos e depois em Título do Eixo Vertical Principal. Clique em Título Girado e então digite “Massa Específica (g/mL)” para o título. Selecione o título que aparece acima do gráfico e o remova por meio da tecla delete. Nosso gráfico provavelmente se parecerá agora com aquele da Figura 2-23.

Vamos agora mudar o gráfico de modo que se pareça com o da Figura 2-24. Clique na curva do gráfico para selecionar todos os pontos. Caso apenas um ponto seja selecionado, clique em outro lugar sobre a curva. Selecione Ferramentas de Gráfico e depois em Formatar. Em Seleção Atual, escolha Formatar Seleção. Aparecerá uma caixa de diálogo de Formatar Série de Dados. Na opção Opções de Marcador, selecione Interno. Escolha o formato círculo e o tamanho 6. Para Preenchimento do Marcador, selecione Preenchimento sólido e uma cor de sua preferência. Selecione Cor da Linha do Marcador, depois Linha sólida e então a mesma cor do marcador. Para mudar o aspecto da curva do gráfico, use as opções Cor da Linha e Estilo da Linha. Defina uma linha preta sólida de espessura 1,5 ponto.

Para mudar a aparência do eixo Y, clique sobre qualquer número desse eixo e então todos os números serão destacados. Selecione Ferramentas de Gráfico e Formato e Formatar Seleção. Aparece a caixa de diálogo Formatar Eixo. Para Opções de Eixo, Mínimo, clique em Fixo e coloque o valor 0,992. Para Opções de Eixo, Máximo, clique em Fixo e introduza o valor 1,000. Para Unidade principal, clique em Fixo e escolha o valor 0,002. Para Unidade secundária, clique em Fixo e estabeleça o valor 0,0004. Em Tipo de marca de escala secundária escolha Externo. Na caixa de diálogo Formatar Eixo, selecione Número e fixe três casas decimais para os números. Feche a caixa Formatar Eixo para concluir o eixo vertical.

Da mesma maneira, selecione um número no eixo X e mude a aparência de modo que esse eixo se pareça com o da Figura 2-24 com um Mínimo de 0, um Máximo de 40, uma Unidade principal 10 e uma Unidade secundária 5. Coloque o Tipo de marca de escala secundária em Externa. Para adicionar linhas de grade verticais, vá para Ferramentas de

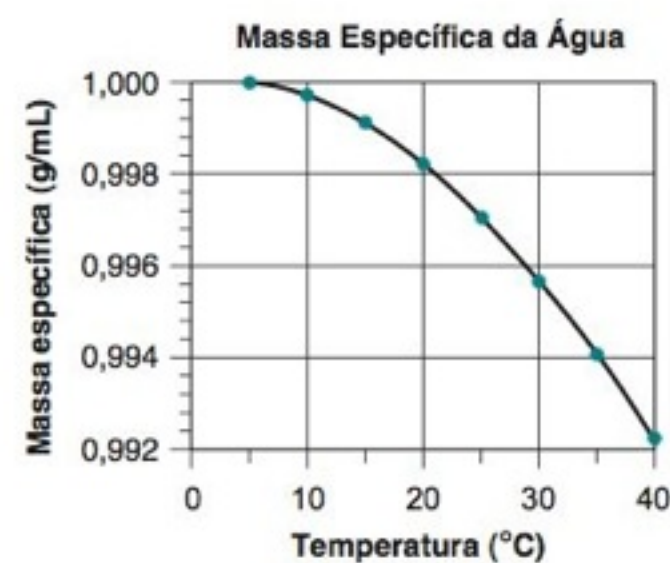


FIGURA 2-24 Gráfico de massa específica depois da mudança de formato.

Gráfico e selecione Layout e, a seguir, Linhas de Grade. Selecione Linhas de Grade Verticais Principais e, a seguir, Linhas de Grade.

Vamos adicionar um título ao gráfico. Em Layout, em Ferramentas de Gráfico, selecione Título do Gráfico e assinala Acima do Gráfico. Digite “Massa Específica da Água”. Na guia Início, selecione um tamanho de fonte de 10 pontos. Agora, o gráfico deve se parecer bastante com o da Figura 2-24. Podemos redimensionar o gráfico a partir do canto inferior direito. Para desenhar sobre um documento do Excel, selecione Inserir e depois Formas.

Para escrever no gráfico, vá a guia Inserir e selecione Caixa de Texto. Clique no gráfico e comece a digitar. Arraste a caixa de texto aonde achar que deve ficar. Para formatar a caixa, clique na sua borda. Vá para a opção Formatar e selecione Preenchimento da forma e Contorno da forma. Para adicionar setas ou linhas, vá à guia Inserir e selecione Formas. Para mudar o símbolo dos pontos dos dados clique em um ponto. Na guia Formatar, clique em Formatar Seleção. A caixa que aparece permite mudar a aparência dos pontos e da linha.

Fazendo Gráficos com Versões Antigas do Excel

Para construir um gráfico a partir da planilha da Figura 2-22d, vá para o menu Inserir e selecione Gráfico. Aparece uma janela com várias opções. Na maioria dos casos, usamos a opção Dispersão (XY). Quando essa opção é selecionada, aparecem novas opções. Escolha a opção que mostra os pontos ligados por uma linha suave. Em seguida, clique em Avançar; aparece uma janela denominada Dados de Origem. Clique em Série e depois em Adicionar. Aparecem espaços para inserção de três dados. Para o nome, digite “Massa específica”, sem as aspas. Para os valores de X, marque na planilha o conjunto de células de B5 a B12, e assim elas estarão automaticamente inseridas. Para os valores de Y, assinala as células de C5 a C12. Em seguida, clique em Avançar.

Agora aparece um pequeno gráfico de seus dados. Caso não se pareça com o que era esperado, você deve se certificar de que selecionou os dados corretos, sendo os dados do eixo x antes dos do eixo y. Na nova janela, informe os títulos dos eixos e, opcionalmente, o título do gráfico. Nesse caso, você pode escrever como título “Massa Específica da Água”. Para o eixo dos x e para o eixo dos y, escreva “Temperatura (°C)” e “Massa específica (g/mL)”, respectivamente. Em seguida, clique em Avançar.

Você tem agora a opção de desenhar o gráfico em uma nova página ou naquela que já está aberta. Selecione “Como objeto em Plan1”. A seguir, clique em Concluir, e o gráfico aparece na tela da planilha eletrônica. Posicione o gráfico com o mouse, movendo-o para a direita dos dados na planilha eletrônica.

O Excel fornece diversas opções que permitem modificar a forma do gráfico. A seguir, mostramos algumas formas, mas recomendamos que se utilize o gráfico que foi feito anteriormente para verificar as outras opções. Um clique duplo no eixo dos y faz com que uma janela seja aberta. Selecione a guia Padrões e, na caixa de opções Tipo de Marca de Escala Secundária, mudamos a seleção de Nenhuma para Externa. No fim, clique OK. Veremos que o eixo dos y apresenta uma nova marcação. Faça novamente um clique duplo no eixo dos y e selecione a guia Número. Mude o número de casas decimais para três e clique OK. Finalmente, dê um outro clique duplo no eixo dos y e selecione a guia Escala. Digite na caixa Mínimo 0,992 e na caixa Máximo 1 e clique OK.

Dê, agora, um clique duplo no eixo dos x e selecione a guia Padrões. Troque o Tipo de Marca de Escala Secundária de Nenhuma para Externa. Em seguida, selecione a guia Escala e digite em Máximo 40, em Unidade Principal 10, em Unidade Secundária 5 e clique OK.

Um clique duplo na área cinza do gráfico faz com que uma janela chamada Formatar Área de Plotagem, com a guia Padrões, apareça. Selecione a opção Automática para Borda e Nenhuma para Área. Isso remove o fundo cinza e faz com que apareça uma linha contínua em torno do gráfico. Para adicionar linhas verticais a partir das marcas principais, clique sobre o gráfico com o mouse e, então, no menu Gráfico selecione Opções de Gráfico. Na janela que aparece, selecione Linhas de Grade. Em Eixo dos Valores (X), marcamos a opção Linhas de Grade Principais. Depois, selecionamos a guia Legenda e removemos a marcação da opção Mostrar Legenda. A legenda desaparecerá. Clique OK. A partir de agora, começamos a entender como podemos, praticamente, formatar qualquer parte do gráfico.

Clique na borda externa do gráfico e alças de redimensionamento aparecerão. Arraste uma das alças do lado direito e redimensione o gráfico de tal maneira que não ultrapasse a coluna F da planilha eletrônica. Do mesmo modo, arraste a alça debaixo e redimensione o gráfico de tal maneira que não ultrapasse a parte de baixo da linha 15. Quando o gráfico é redimensionado, as letras e os números mudam de tamanho. Um clique duplo em cada conjunto de números, seguido da seleção da guia Fonte, permite a mudança do tamanho de fonte. Podemos, por exemplo, mudar o tamanho de fonte dos números para 8 e das letras, repetindo o mesmo procedimento, para 9. O gráfico, agora, deve estar muito parecido com o da Figura 2-24.

Se quisermos escrever no gráfico, vamos ao menu Exibir, selecionamos a opção Barra de Ferramentas e, em seguida, a opção Desenho. Selecionamos a opção Caixa de Texto da barra de ferramentas. Clicamos então dentro do gráfico e podemos digitar o texto desejado. Podemos mover a posição das letras e modificar o seu formato. Também podemos desenhar setas selecionando na barra de ferramentas inferior o tipo de Seta desejada. Ao se fazer um duplo clique sobre um dos pontos do gráfico, aparecerá uma caixa que permite a mudança do tipo de símbolo.

Termos Importantes

absorção
adsorção
água-mãe
balão volumétrico
bureta

calibração
dessecador
dessecante
empuxo
filtrado

higroscópico
ignição
lama
lavagem ácida
menisco

papel-filtro sem cinzas
paralaxe
pipeta
química verde
tara

Resumo

Segurança exige que se pense antes no que se vai fazer. Nunca faça nada que pareça perigoso. Saiba como utilizar os equipamentos de segurança, como óculos de proteção, capela, guarda-pó, luvas, chuveiro de emergência, lavador de olhos e extintores de incêndio. Os produtos químicos devem ser estocados e usados de maneira a minimizar o contato dos sólidos, dos líquidos e dos vapores com as pessoas. Procedimentos de descarte que sejam ambientalmente aceitáveis deverão ser estabelecidos antes de se utilizar qualquer produto químico. Seu caderno de laboratório registra o que você fez e o que observou; ele deve ser compreensível para outras pessoas. Ele também deve permitir que você repita um experimento da mesma maneira no futuro. Você deverá entender os princípios de operação das balanças e tratá-las como um equipamento delicado. A correção do empuxo é necessária para trabalhos exatos. As buretas deverão ser lidas de forma reprodutível e esvaziadas lentamente para melhores resultados. Sempre interpole entre as marcas de leitura para ter a exatidão de mais uma casa decimal

além das graduações. Balões volumétricos são usados para preparar soluções com volume conhecido. Pipetas aferidas (volumétricas) transferem volumes fixos. As pipetas graduadas, menos exatas, transferem volumes variados. Não se deixe iludir com os resultados de um lindo visor digital em uma micropipeta. A não ser que a sua micropipeta tenha sido calibrada recentemente, e que a sua técnica de manipulação seja confiável, as micropipetas podem apresentar erros grosseiros. Filtração e coleta de precipitados necessitam de uma técnica cuidadosa e que se faça a secagem de reagentes, precipitados e vidraria em estufa e dessecador. A vidraria volumétrica deve ser calibrada pesando-se a água contida ou transferida pelo instrumento. Em trabalhos mais cuidadosos, a concentração das soluções e os volumes dos recipientes deverão ser corrigidos para variações de temperatura.

Se você planeja usar planilhas eletrônicas ao longo deste livro, você deve saber como entrar com as fórmulas em uma planilha e como desenhar um gráfico com os dados da planilha.


Exercícios

2-A. Qual é a massa real da água se a massa medida na atmosfera é 5,397 4 g? Quando você procurar a massa específica da água, admita que a temperatura é (a) 15°C e (b) 25°C. Considere a massa específica do ar como 0,001 2 g/mL e a massa específica dos pesos da balança como 8,0 g/mL.

2-B. Uma amostra de óxido férrico (Fe_2O_3 , massa específica = 5,24 g/mL), obtida da calcinação de um precipitado gravimétrico, pesou 0,296 1 g na atmosfera. Qual a sua massa real no vácuo?

2-C. Uma solução de permanganato de potássio (KMnO_4) foi determinada por titulação como 0,051 38 M, a 24°C. Qual a molaridade da solução quando a temperatura do laboratório cair para 16°C?

2-D. Água foi transferida de uma bureta entre as marcas de 0,12 e 15,78 mL. O volume aparente transferido foi 15,78 – 0,12 = 15,66 mL. Medindo-se no ar, à temperatura de 22°C, a massa da água transferida foi de 15,569 g. Qual o verdadeiro volume da água transferida?

2-E.  Reproduza a planilha da Figura 2-23 e o gráfico da Figura 2-24.

Problemas

Segurança e Anotações de Laboratório

2-1. Qual é a regra básica de segurança e qual é a sua responsabilidade em aplicá-la no seu trabalho?

2-2. Agora que você já conhece os aspectos e procedimentos de segurança no seu laboratório, faça uma lista deles.

2-3. Para o procedimento de descarte de substâncias químicas, por que o dicromato é convertido em $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$?

2-4. Explique o que significa cada um dos três números do rótulo para o HCl 37% m/m na Figura 2-2.

2-5. Dê três atributos essenciais de um caderno de laboratório.

Balança Analítica

2-6. Explique os princípios de operação das balanças eletrônica e mecânica.

2-7. Explique por que a correção do empuxo é igual a 1 na Figura 2-9 quando a massa específica do objeto pesado é de 8,0 g/mL.

2-8. O pentano (C_5H_{12}) é um líquido com massa específica 0,626 g/mL, próximo de 25°C. Determine a massa real do pentano quando a massa pesada ao ar é de 14,82 g. Admita que a massa específica do ar é de 0,001 2 g/mL.

2-9. Apresentam-se a seguir as massas específicas (em g/mL) de várias substâncias: ácido acético, 1,05; CCl_4 , 1,59; enxofre, 2,07; lítio, 0,53; mercúrio, 13,5; PbO_2 , 9,4; chumbo, 11,4; irídio, 22,5. Utilizando a Figura 2-9, faça a previsão de qual substância terá a menor porcentagem de correção de empuxo e qual terá a maior.

2-10. O hidrogenoftalato de potássio é um padrão primário usado para medir a concentração de soluções de NaOH. Determine a massa real de hidrogenoftalato de potássio (massa específica = 1,636 g/mL) se a massa aparente pesada ao ar é 4,236 6 g. Se

você não corrigir a massa para o empuxo, a molaridade calculada para o NaOH será maior ou menor? De que porcentagem?

2-11. (a) Use a lei do gás ideal (Problema 1-16) para calcular a massa específica (g/mL) do hélio, a 20°C e 1,00 bar.

(b) Determine a massa real de sódio metálico (massa específica = 0,97 g/mL) pesado em uma câmara seca com atmosfera de hélio se a massa aparente foi de 0,823 g.

2-12. (a) A pressão de vapor da água a 20°C em equilíbrio é de 2.330 Pa. Qual é a pressão de vapor da água no ar, a 20°C, se a umidade relativa é de 42%? (*Umidade relativa* é a porcentagem da pressão de vapor da água, em equilíbrio, presente no ar.)

(b) Use a nota 13 do Capítulo 2, existente no fim deste livro, para determinar a massa específica do ar (g/mL, não g/L) sob as mesmas condições descritas no item **(a)** quando a pressão barométrica for 94,0 kPa.

(c) Qual é a massa real de água no item **(b)** se a massa no ar é 1,000 0 g?

2-13. Efeito da altitude na balança eletrônica. Se um objeto pesa m_a gramas a uma distância r_a do centro da Terra, ele pesará $m_b = m_a (r_a^2/r_b^2)$ quando atingir a distância r_b . Um objeto pesa 100,000 0 g no primeiro andar de um edifício com $r_a = 6.370$ km. Quanto pesará no décimo andar, que é 30 m mais alto?

Vidraria e Expansão Térmica

2-14. O que os símbolos “TD” e “TC” significam em vidraria volumétrica?

2-15. Descreva o procedimento para preparar 250,0 mL de K_2SO_4 0,150 0 M com um balão volumétrico.

2-16. Quando é preferível usar um balão volumétrico de plástico em vez de um balão volumétrico de vidro, que é mais exato?

2-17. (a) Descreva o procedimento para transferir 5,00 mL de um líquido usando uma pipeta aferida.

(b) Qual é mais exata, uma pipeta aferida ou uma pipeta graduada?

2-18. (a) Descreva o procedimento para transferir 50,0 μ L de um líquido por meio de uma micropipeta ajustável?

(b) O que você faria de diferente com relação ao item **(a)** caso aparecesse espuma no líquido?

2-19. Qual é o propósito da armadilha na Figura 2-17? E do vidro de relógio na Figura 2-20?

2-20. Qual o agente dessecante mais eficiente, Drierita ou pentóxido de fósforo?

2-21. Um balão volumétrico de 10 mL vazio pesou 10,263 4 g. Quando está cheio com água destilada, até a marca de aferição,

e é pesado novamente no ar a 20°C, a massa é 20,214 4 g. Qual é o volume real do balão a 20°C?

2-22. Qual a porcentagem da expansão de uma solução aquosa quando aquecida de 15°C até 25°C? Se uma solução 0,500 0 M é preparada a 15°C, qual será a sua molaridade a 25°C?

2-23. O volume real de um balão volumétrico de 50 mL é 50,037 mL, a 20°C. Que massa medida poderá estar contida no balão, a 20°C, **(a)** no vácuo e **(b)** no ar?

2-24. Você precisa preparar 500,0 mL de KNO_3 1,000 M, a 20°C. Porém, a temperatura do laboratório (e da água) é de 24°C no momento do preparo da solução. Quantos gramas do KNO_3 sólido (massa específica = 2,109 g/mL) devem ser dissolvidas no volume de 500,0 mL, a 24°C, para que a concentração seja de 1,000 M, a 20°C? Que massa aparente de KNO_3 pesada no ar é necessária?

2-25. Um modelo simples para a fração de micropipetas que funcionam dentro das especificações após o tempo t é


$$\text{Fração dentro das especificações} = e^{-t(\ln 2)/t_m}$$

em que t_m é o tempo médio entre as falhas (o tempo em que a fração das pipetas que está dentro das especificações é reduzida a 50%). Suponha que $t_m = 2,0$ anos.

(a) Mostre que equação prevê que o tempo em que 50% das micropipetas ainda permanecem dentro das especificações é de 2 anos se $t_m = 2,00$ anos.

(b) Encontre o tempo t em que as pipetas devem ser recalibradas (e reparadas, se necessário) de modo que 95% das pipetas operem dentro das especificações.

2-26. O vidro é uma notória fonte de contaminação de metais. Três recipientes de vidro foram triturados e peneirados até o tamanho de grão de 1 mm.²⁶ Para descobrir quanto Al^{3+} poderia ser extraído, agitou-se 200 mL de uma solução 0,05 M do agente complexante de metais EDTA com 0,50 g de partículas de vidro de aproximadamente 1 mm em um frasco de polietileno. Após 2 meses, o teor de Al na solução foi de 5,2 μ M. O teor total de Al do vidro foi medido pela dissolução completa de uma amostra do vidro em HF 48% m/m e aquecimento em forno de micro-ondas. O teor medido foi de 0,80% m/m. Que fração de Al foi extraída do vidro pelo EDTA?

2-27.  A eficiência de uma coluna de cromatografia a gás é medida por um parâmetro chamado altura do prato (H , mm), que está relacionada com a vazão de gás (u , mL/min) pela equação de van Deemter: $H = A + B/u + Cu$, na qual A , B e C são constantes. Construa uma planilha eletrônica, e o seu respectivo gráfico, mostrando os valores de H em função de u , para u (mL/min) = 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100. Use os seguintes valores para as constantes: $A = 1,65$ mm, $B = 25,8$ mm · mL/min e $C = 0,023 6$ mm · min/mL.

Procedimento-padrão: Calibração de uma Bureta de 50 mL

Este procedimento explica como se pode construir um gráfico, como o da Figura 3-3, para converter o volume transferido por uma bureta para o volume real, a 20°C.

0. Determine a temperatura no laboratório. A água destilada para este experimento deve estar à temperatura do laboratório.

1. Encha a bureta com água destilada e retire todas as bolhas de ar. Verifique se a água escoar pela bureta sem deixar gotas

aderidas sobre as paredes. Caso isso não ocorra, limpe a bureta com água e detergente ou deixe-a mergulhada em uma solução de limpeza.¹⁵ Ajuste o menisco em 0,00 mL, ou ligeiramente abaixo. Encoste a ponta da bureta na lateral de um béquer para remover a gota de água, que fica suspensa na ponta da bureta. Deixe a bureta descansar por 5 minutos, enquanto se pesa um frasco de 125 mL, que tenha uma rolha de borracha. (Deve-se segurar esse frasco com papel, e não com as mãos para evitar variações de massa devido a resíduos que ficam no vidro a partir de

impressões digitais.) Se o nível do líquido na bureta variou, aperte a torneira, para ver se consegue terminar com o vazamento, e repita o procedimento anterior. Anote o nível do líquido.

2. Transfira, aproximadamente, 10 mL de água, com uma velocidade < 20 mL/min para um frasco de 125 mL, que foi previamente pesado, e feche-o bem para evitar evaporação. Depois de transferir a água, espere cerca de 30 s para fazer a leitura da bureta, de modo a permitir que o filme de líquido nas paredes escoe. Estime todas as leituras ao centésimo de mL. Pese o frasco novamente para determinar a massa de água transferida pela bureta.

3. Agora, transfira o volume de água entre as marcas de 10 a 20 mL e meça a massa de água transferida. Repita esse procedimento para os níveis de 30, 40 e 50 mL. Repita, então, todo o procedimento (10, 20, 30, 40 e 50 mL).

4. Use a Tabela 2-7 para converter a massa de água em volume transferido. Compare os dois conjuntos de medida. Quando a diferença for maior que 0,04 mL, é necessário que se repita todo o procedimento. Prepare uma curva de calibração como a da Figura 3-3, mostrando o fator de correção a cada intervalo de 10 mL.

EXEMPLO Calibração de Bureta

Quando se transfere líquido de uma bureta, a 24°C, observam-se os seguintes valores:

Leitura final	10,01	10,08 mL
Leitura inicial	0,03	0,04
Diferença	9,98	10,4 mL
Massa	9,984	10,056 g
Volume real transferido	10,2	10,09 mL
Correção	+0,04	+0,05 mL
Concentração média	+0,045 mL	

Para calcular o volume real transferido quando 9,984 g de água são transferidas, a 24°C, observe a coluna da Tabela 2-7 intitulada “Corrigida a 20°C.” Na linha para 24°C, você encontrará que 1,000 0 g de água ocupa 1,003 8 mL. Portanto, 9,984 g ocupam $(9,984 \text{ g})(1,003 8 \text{ mL/g}) = 10,02 \text{ mL}$. A correção média para os dois conjuntos de dados é de +0,045 mL.

Para obter fatores de correção para volumes maiores que 10 mL, adicione as massas sucessivas de água que são coletadas no frasco. Admita que as seguintes massas foram medidas:

Intervalo de volume (mL)	Massa transferida (g)
0,03–10,01	9,984
10,01–19,90	9,835
19,90–30,06	10,071
Soma 30,03 mL	29,890 g

O volume total de água transferida é $(29,890 \text{ g})(1,003 8 \text{ mL/g}) = 30,00 \text{ mL}$. Como o volume indicado pela bureta é de 30,03 mL, a correção da bureta em 30 mL é –0,03 mL.

Qual o significado dessa correção? Admita que os resultados da Figura 3-3 se aplicam a sua bureta. Se a titulação começa em 0,04 mL e termina em 29,00 mL, foram transferidos 28,96 mL se a bureta estiver correta. A Figura 3-3 indica que a bureta transfere 0,03 mL a menos do que é indicado; logo somente 28,93 mL foram realmente transferidos. Para utilizar a curva de calibração, todas as titulações devem começar o mais próximo possível de 0,00 mL ou as leituras, inicial e final, devem ser corrigidas. Sempre que essa bureta for utilizada, as leituras devem ser corrigidas pela curva de calibração da bureta.

ERRO EXPERIMENTAL

O laboratório entregou os resultados:
John Smith está grávido.



[Cortesia Companhia 3M, St. Paul, MN.]

Alguns erros de laboratório são mais óbvios do que outros, mas existe um erro associado a todas as medidas. Não é possível medir-se o valor “real” do que quer que seja. O melhor que se pode fazer em uma análise química é aplicar cuidadosamente a técnica que a experiência nos indica como sendo a mais confiável. A repetição de um método de medida várias vezes nos indica a reprodutibilidade (*precisão*) da medida. Quando uma mesma grandeza é medida através de métodos diferentes e os resultados obtidos concordam entre si, temos confiança de que esses resultados são *exatos*, o que significa que estamos próximos do valor “real”.

Vamos admitir que a massa específica de um mineral tenha sido determinada, medindo-se a sua massa ($4,635 \pm 0,002$ g) e o seu volume ($1,13 \pm 0,05$ mL). Massa específica é massa por unidade de volume: $4,635 \text{ g} / 1,13 \text{ mL} = 4,1018 \text{ g/mL}$. As incertezas nas medidas da massa e do volume são $\pm 0,002$ g e $\pm 0,05$ mL, mas qual é a incerteza na massa específica calculada? E quantos algarismos significativos devem ser usados para a massa específica? Este capítulo discute a propagação da incerteza em cálculos de laboratório.

Algarismos significativos: número mínimo de algarismos necessários para expressar o valor em notação científica sem perda de exatidão.

3-1 Algarismos Significativos

O número de **algarismos significativos** é o número mínimo de algarismos necessários para escrever um determinado valor em notação científica sem a perda de exatidão. O número 142,7 tem quatro algarismos significativos, pois pode ser escrito como $1,427 \times 10^2$.

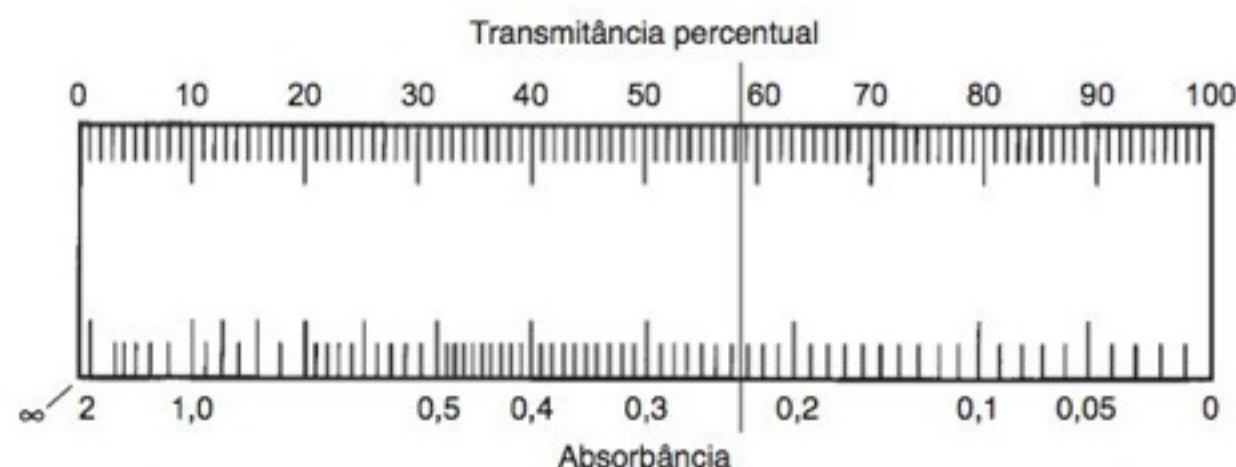


FIGURA 3-1 Escala analógica de um espectrofotômetro Bausch & Lomb, modelo Spectronic 20. A transmitância percentual é uma escala linear e a absorbância é uma escala logarítmica.

Se escrevermos $1,4270 \times 10^2$, subentende-se que é conhecido o valor do dígito após o 7, o que não é o caso para o número 142,7. O número $1,4270 \times 10^2$, tem, portanto, cinco algarismos significativos.

O número $6,302 \times 10^{-6}$ possui quatro algarismos significativos, pois todos eles são necessários. Podemos escrever o mesmo número como 0,000006302, que também possui *quatro* algarismos significativos. Os zeros à esquerda do algarismo 6 são utilizados somente para mostrar o número correto de casas decimais. O número 92 500 é ambíguo em relação ao número de algarismos significativos. Ele pode ser representado por uma das seguintes formas:

$9,25 \times 10^4$	3 algarismos significativos
$9,250 \times 10^4$	4 algarismos significativos
$9,2500 \times 10^4$	5 algarismos significativos

É preferível escrever qualquer um dos três números anteriores, em vez de 92 500, para indicar quantos algarismos são realmente conhecidos.

O algarismo zero é significativo quando se encontra (1) no meio de um número ou (2) no final de um número, do lado direito da vírgula decimal.

O último algarismo significativo (o mais afastado à direita), em um número que foi determinado experimentalmente, terá sempre uma incerteza associada. A incerteza mínima deve ser de ± 1 no último algarismo. A escala de um espectrofotômetro Spectronic 20 está desenhada na Figura 3-1. O ponteiro na figura indica um valor de absorbância de 0,234. Dizemos que existem três algarismos significativos, pois os números 2 e 3 são completamente certos e o número 4 é uma estimativa. O valor pode ser lido, por pessoas diferentes, como 0,233 ou 0,235. A transmitância percentual está próxima de 58,3. A escala de transmitância é menor do que a escala de absorbância nesse ponto, portanto há maior incerteza no último algarismo da transmitância. Uma estimativa razoável da incerteza pode ser $58,3 \pm 0,2$. Existem três algarismos significativos no número 58,3.

Ao ler a escala de qualquer instrumento, tente *interpol*ar entre as marcas. Tente estimar o décimo mais próximo da distância entre as duas marcas. Assim, em uma bureta de 50 mL, que está graduada a cada 0,1 mL, lemos a posição do nível do líquido o mais próximo possível de 0,01 mL. Ao utilizar uma régua graduada em milímetros, estime a distância o mais próximo possível de 0,1 mm.

Em qualquer quantidade *medida* existe uma incerteza, mesmo que o instrumento de medida tenha um mostrador digital que não flutua. Quando um medidor de pH digital indica um pH de 3,51, há incerteza no algarismo 1 (e possivelmente também no algarismo 5). Entretanto, alguns números são exatos. Para calcular a altura média de 4 pessoas, devemos dividir a soma das alturas (que é uma quantidade medida com alguma incerteza) pelo número inteiro 4. São exatamente quatro pessoas e não $4,000 \pm 0,002$ pessoas!

Os zeros significativos estão representados em **negrito**:

106 0,01**0**6 0,1**0**6 0,106**0**

Interpolação: Estime todas as leituras o mais próximo possível do décimo da distância entre as divisões da escala.

3-2 Algarismos Significativos na Aritmética

Vamos considerar agora quantos algarismos devem existir em uma resposta após serem executadas operações aritméticas com seus dados. O arredondamento deve ser feito somente na *resposta final* (não nos resultados parciais), a fim de se evitar o acúmulo de erros de arredondamento.

Adição e Subtração

Se os números a serem somados ou subtraídos têm o mesmo número de algarismos, a resposta deve ter o mesmo número de casas decimais que os números envolvidos na operação:

$$\begin{array}{r} 1,362 \times 10^{-4} \\ + 3,111 \times 10^{-4} \\ \hline 4,473 \times 10^{-4} \end{array}$$

O número de algarismos significativos na resposta pode ser maior ou menor do que o existente nos dados.

$$\begin{array}{r} 5,345 \\ + 6,728 \\ \hline 12,073 \end{array} \quad \begin{array}{r} 7,26 \times 10^{14} \\ - 6,69 \times 10^{14} \\ \hline 0,57 \times 10^{14} \end{array}$$

A tabela periódica no início deste livro fornece a incerteza do último algarismo da massa atômica:

F: $18,998\,403\,2 \pm 0,000\,000\,5$

Kr: $83,798 \pm 0,002$

Se os números a serem somados não possuírem o mesmo número de algarismos significativos, a resposta estará limitada pelo número que tem o menor número de algarismos significativos. Por exemplo, no cálculo da massa molecular do KrF_2 , a resposta é conhecida somente até a terceira casa decimal, pois a massa atômica do Kr conhecida contém apenas três casas decimais:

$$\begin{array}{r} 18,998\,403\,2 \text{ (F)} \\ + 18,998\,403\,2 \text{ (F)} \\ + 83,798 \text{ (Kr)} \\ \hline 121,794\,806\,4 \\ \text{Não significativos} \end{array}$$

Regras para o arredondamento de números.

O número 121,7948064 deve ser arredondado para 121,795 na resposta final.

Quando se arredonda um número, deve-se observar *todos* os algarismos *além* da última casa decimal desejada. No exemplo anterior, os algarismos 8064 se situam além da última casa decimal significativa. Em razão desse número ser maior do que a metade do intervalo até o último algarismo significativo, deve-se arredondar o algarismo 4 para 5 (isto é, arredondamos para cima e obtemos o número 121,795 em vez de arredondarmos para baixo e obtermos o número 121,794). Se os algarismos não significativos forem menores do que a metade do intervalo, devemos arredondar para baixo. Por exemplo, o número 121,7943 é arredondado para 121,794.

Existe uma situação especial, que é quando os algarismos não significativos são exatamente iguais à metade do intervalo. Neste caso, arredondamos para o algarismo par mais próximo. Assim, o número 43,55 é arredondado para 43,6, se considerarmos apenas três algarismos significativos. Se mantivermos apenas três algarismos significativos no número $1,425 \times 10^{-9}$, ele fica $1,42 \times 10^{-9}$. O número $1,42501 \times 10^{-9}$ é arredondado para $1,43 \times 10^{-9}$, pois 501 é maior do que o intervalo para o próximo algarismo. A razão pela qual arredondamos para um algarismo par é evitar o aumento ou a diminuição sistemática dos resultados devido a erros sucessivos de arredondamento. A metade dos arredondamentos será para cima e a outra metade para baixo.

Em adições ou subtrações de números expressos em notação científica, todos os números devem primeiro ser convertidos ao mesmo expoente:

$$\begin{array}{r} 1,632 \times 10^5 \\ + 4,107 \times 10^3 \\ + 0,984 \times 10^6 \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{r} 1,632 \times 10^5 \\ + 0,041\,07 \times 10^5 \\ + 9,84 \times 10^5 \\ \hline 11,51 \times 10^5 \end{array}$$

A soma $11,51307 \times 10^5$ é arredondada para $11,51 \times 10^5$ porque o número $9,84 \times 10^5$ está limitado a duas casas decimais quando todos os números estão expressos em múltiplos de 10^5 .

Adição e subtração: Expresse todos os números com o mesmo expoente e alinhe todos os números em relação à vírgula decimal. A resposta deve ser arredondada de acordo com o número que tenha o menor número de casas decimais.

Multiplicação e Divisão

Na multiplicação e divisão, estamos limitados normalmente ao número de algarismos contidos no número com menos algarismos significativos:

$$\begin{array}{r} 3,26 \times 10^{-5} \\ \times 1,78 \\ \hline 5,80 \times 10^{-5} \end{array} \quad \begin{array}{r} 4,317\,9 \times 10^{12} \\ \times 3,6 \times 10^{-19} \\ \hline 1,6 \times 10^{-6} \end{array} \quad \begin{array}{r} 34,60 \\ \div 2,462\,87 \\ \hline 14,05 \end{array}$$

A potência de 10 não influencia sobre o número de algarismos significativos que devem ser mantidos. A seção que trata da regra real para algarismos significativos, mostrada adiante, explica por que é razoável manter um algarismo extra quando o primeiro algarismo da resposta é 1. O produto da operação central anterior pode ser expresso como $1,55 \times 10^{-6}$ ao invés de $1,6 \times 10^{-6}$ para evitar a perda de parte da precisão do fator 3,6 na multiplicação.

Logaritmos e Antilogaritmos

O **logaritmo** na base 10 de n é um número a cujo valor é tal que $n = 10^a$:

$$\text{Logaritmo de } n: \quad n = 10^a \text{ significa que } \log n = a \quad (3-1)$$

Por exemplo, 2 é o logaritmo de 100 porque $100 = 10^2$. O logaritmo de 0,001 é -3 porque $0,001 = 10^{-3}$. Para encontrar o logaritmo de um número com a sua calculadora, digite o número e aperte a função *log*.

Na Equação 3-1, o número n é o **antilogaritmo** de a . Isto é, o antilogaritmo de 2 é 100 porque $10^2 = 100$, e o antilogaritmo de -3 é 0,001 porque $10^{-3} = 0,001$. Sua calculadora pode possuir também uma tecla 10^x ou uma tecla *antilog*. Para determinar o antilogaritmo de um número, digite-o em sua calculadora e aperte 10^x (ou *antilog*).

Um logaritmo é composto de uma **característica** e uma **mantissa**. A característica é a parte inteira e a mantissa é a parte decimal:

$$\begin{array}{lcl} \log 339 = \underbrace{2}_{\text{Característica}} \underbrace{,530}_{\text{Mantissa}} & \log 3,39 \times 10^{-5} = \underbrace{-4}_{\text{Característica}} \underbrace{,470}_{\text{Mantissa}} \\ = 2 & = -4 \end{array}$$

O número 339 pode ser escrito como $3,39 \times 10^2$. O número de *algarismos na mantissa do log 339 deve ser igual ao número de algarismos significativos existentes em 339*. O logaritmo de 339 é corretamente expresso como 2,530. A característica 2 corresponde ao expoente em $3,39 \times 10^2$.

Para verificar que a terceira casa decimal é a última casa significativa, considere os seguintes resultados:

$$\begin{aligned} 10^{2,531} &= 340 \text{ (339,6)} \\ 10^{2,530} &= 339 \text{ (338,8)} \\ 10^{2,529} &= 338 \text{ (338,1)} \end{aligned}$$

Os números entre parênteses são os resultados antes do arredondamento para três algarismos significativos. Mudando o expoente na terceira casa decimal em um algarismo na última (terceira) casa decimal a resposta muda para 339.

Na conversão de um logaritmo em seu antilogaritmo, *o número de algarismos significativos no antilogaritmo deve ser igual ao número de algarismos existentes na mantissa*. Assim,

$$\text{antilog}(\underbrace{-3,42}_{2 \text{ algarismos}}) = 10^{\underbrace{-3,42}_{2 \text{ algarismos}}} = \underbrace{3,8}_{2 \text{ algarismos}} \times 10^{-4}$$

Os exemplos seguintes mostram o uso apropriado de algarismos significativos:

$$\begin{array}{ll} \log 0,001\,237 = -2,907\,6 & \text{antilog } 4,37 = 2,3 \times 10^4 \\ \log 1\,237 = 3,092\,4 & 10^{4,37} = 2,3 \times 10^4 \\ \log 3,2 = 0,51 & 10^{-2,600} = 2,51 \times 10^{-3} \end{array}$$

Algarismos Significativos e Gráficos

Quando um gráfico é feito em um computador, deve-se levar em conta se o gráfico mostra somente o comportamento qualitativo dos dados (Figura 3-2) ou valores precisos que devem ser lidos com diversos algarismos significativos. Se o gráfico for utilizado para que os pontos possam ser lidos (como o da Figura 3-3) as escalas em ambos os eixos, horizontal e vertical, devem ter marcas de divisão. A leitura será ainda melhor se existir uma grade superposta no gráfico.

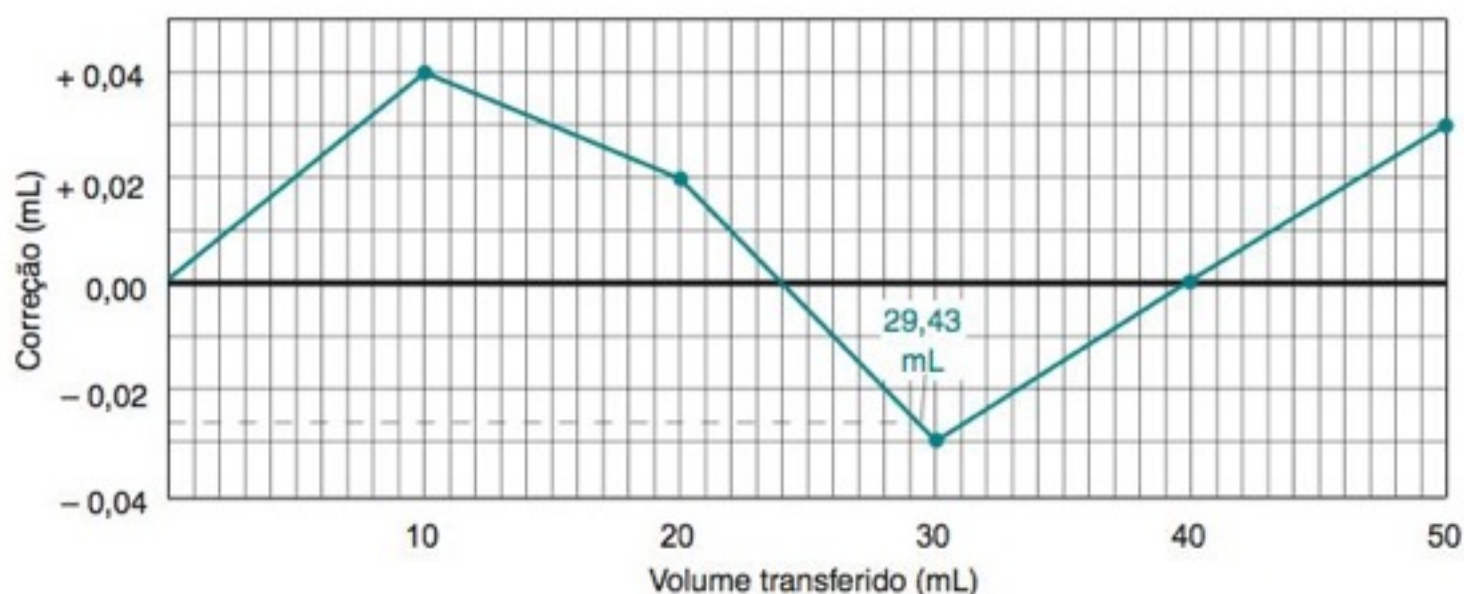


FIGURA 3-3 Curva de calibração para uma bureta de 50 mL. O volume transferido pode ser lido ao décimo de mL. Se a leitura da bureta for 29,43 mL, um fator de correção suficientemente exato pode ser determinado localizando-se 29,4 mL no gráfico. O fator de correção na ordenada (eixo dos valores de y) para 29,4 mL na abscissa (eixo dos valores de x) é -0,03 mL (a estimativa é feita ao centésimo de mL).

$$10^{-3} = \frac{1}{10^3} = \frac{1}{1\,000} = 0,001$$

O número de algarismos na **mantissa** do $\log x$ = número de algarismos significativos em x :

$$\log(\underbrace{5,403}_{4 \text{ algarismos}} \times 10^{-8}) = \underbrace{-7,267\,4}_{4 \text{ algarismos}}$$

O número de algarismos no antilog $x (= 10^x)$ = número de algarismos significativos na **mantissa** de x :

$$10^{\underbrace{6,142}_{3 \text{ algarismos}}} = \underbrace{1,39}_{3 \text{ algarismos}} \times 10^6$$

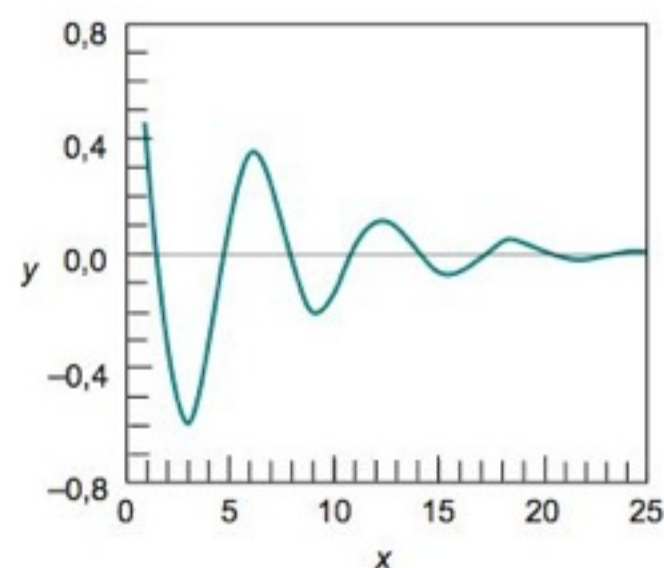


FIGURA 3-2 Exemplo de um gráfico com o objetivo de mostrar o comportamento qualitativo da função $y = e^{-x/6} \cos x$. Este gráfico não é adequado para a leitura de coordenadas exatas.

O Problema 3-8 mostra como você pode controlar as linhas de grade em um gráfico no Excel.

3-3 Tipos de Erro

Toda medida possui alguma incerteza, que é chamada de *erro experimental*. As conclusões científicas podem ser expressas com um alto ou baixo grau de confiança, mas nunca com completa certeza. O erro experimental é classificado como *sistemático* ou *aleatório*.

Erro Sistemático

O erro sistemático é um erro reprodutível que pode ser detectado e corrigido. O Boxe 3-1 descreve um exemplo para uma análise ambiental.

Um **erro sistemático**, também chamado de **erro determinado**, advém de uma falha em um equipamento ou na concepção de um experimento. Se você realiza o mesmo experimento da mesma maneira todas as vezes, o erro é reprodutível. A princípio, os erros sistemáticos podem ser descobertos e corrigidos, embora isso nem sempre seja fácil.

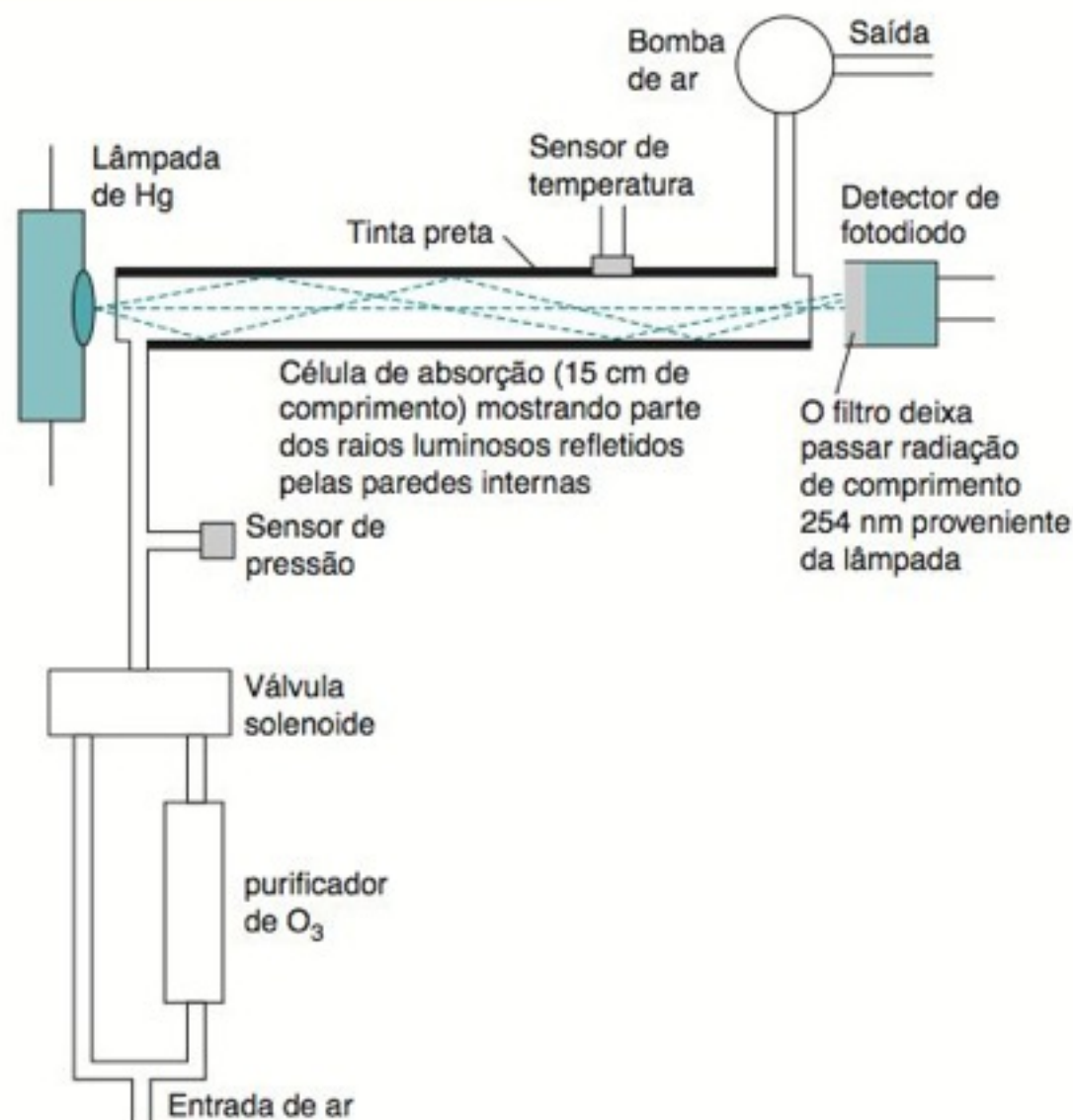
BOXE 3-1 Estudo de Caso em Ética: Erro Sistemático na Determinação do Ozônio

O ozônio (O_3) é um gás oxidante e corrosivo que danifica seus pulmões e todas as formas de vida. É formado próximo da superfície da Terra pela ação da luz solar sobre os poluentes do ar em sua maioria derivados da descarga de automóveis. A Agência de Proteção do Meio Ambiente dos EUA define um limite médio de O_3 em 8 horas de 80 ppb (80 nL/L em volume) no ar. As regiões que não cumprem esta norma podem ser obrigadas a reduzir as fontes de poluição que contribuem para a formação de O_3 . O erro sistemático na medição de O_3 pode ter sérias consequências para a saúde e para a economia de uma região.

Para monitorar o cumprimento à norma empregam-se vários equipamentos. O instrumento mostrado no diagrama bombeia ar ambiente através de uma célula com caminho ótico de 15 cm. A radiação ultravioleta produzida por uma lâmpada de mercúrio é parcialmente absorvida pelo O_3 . Quanto maior a quantidade de ozônio no ar, menos radiação chega ao detector. A partir da absorbância medida, o instrumento calcula a concentração de O_3 . Na utilização de rotina, o operador somente ajusta o controle de zero, que calibra o medidor para leitura zero, quando ar isento de O_3 é passado através do instrumento. Periodicamente, o instrumento é recalibrado com uma fonte de O_3 .

Um estudo com monitores comerciais de O_3 concluiu que mudanças controladas de umidade levavam a *erros sistemáticos na concentração aparente de O_3 de dezenas de milhares de ppb* (erros várias vezes maiores do que a quantidade de O_3 que estava sendo medida). O aumento da umidade produzia erros sistemáticos positivos em alguns tipos de instrumentos e erros sistemáticos negativos em outros.

A água não absorve no comprimento de onda na região do ultravioleta medida pelo detector, de modo que a umidade não interfere no processo de absorção de radiação. Uma análise meticulosa do problema levou à hipótese de que a *adsorção* da umidade na superfície interna da célula de medida mudava a refletividade daquela superfície. Em um tipo de instrumento, a água adsorvida no interior de uma célula de quartzo refletia menos luz do que uma célula seca, levando a um aumento da quantidade de luz perdida por absorção pela pintura preta da parte externa da célula. O instrumento produzia uma falsa leitura elevada de O_3 . Um outro instrumento possuía uma célula de alumínio de alta refletividade recoberta na sua superfície interna com poli(fluoreto de vinilideno). A adsorção de umidade sobre o poli(fluoreto de vinilideno) reduz a reflexão interna dentro da cobertura, aumentando a energia radiante que chega ao detector; isso produz uma falsa leitura baixa de O_3 . Esses efeitos não precisam ser intensos. Uma variação de 0,03% na intensidade de luz que chega ao detector corresponde a uma mudança da concentração de O_3 de 100 ppb. A solução para esse problema foi a instalação de um tubo permeável à água antes da célula de absorção para equalizar a umidade no ar que está



Caminho ótico do Monitor de Ozônio modelo 202 da 2B Technologies. O solenoide admite alternadamente ar ambiente que é purificado para ficar isento de O_3 . A absorbância da radiação ultravioleta proveniente da lâmpada de Hg é proporcional à concentração de O_3 . [Diagrama retirado de www.twobtech.com/manuals/model_202_new.pdf. Estudo de caso a partir de K. L. Wilson and J. W. Birks, "Mechanism and Elimination of a Water Vapor Interference in the Measurement of Ozone by UV Absorbance," *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 6361.]

sendo medido em relação ao ar usado quando se ajusta o zero do instrumento.

Antes da compreensão do efeito da umidade na determinação do O_3 , sabia-se que os equipamentos de monitoração de O_3 frequentemente exibiam comportamento errático em dias quentes e úmidos. Especulou-se que metade das regiões consideradas fora de conformidade com o padrão de O_3 poderia estar na realidade abaixo do limite legal. Este erro poderia forçar medidas de reparação dispendiosas quando não eram necessárias. Por outro lado, houve rumores que alguns operadores inescrupulosos dos equipamentos de monitoração de O_3 sabiam que zerando o seu instrumento à noite, quando a umidade é alta, produziram leituras mais baixas de O_3 no dia seguinte, reduzindo assim o número de dias que a região era considerada fora de conformidade.

Por exemplo, um medidor de pH que foi padronizado incorretamente produz um erro sistemático. Suponha que o pH do tampão utilizado para padronizar o medidor seja 7,00, mas que na realidade ele seja 7,08. Se o medidor está funcionando de maneira correta, todas as medidas de pH serão 0,08 unidade de pH menores. Quando se lê um pH de 5,60, o pH real da amostra é 5,68. Esse erro sistemático pode ser descoberto pelo uso de um segundo tampão de pH conhecido para testar o medidor.

Outro exemplo de erro sistemático envolve a utilização de uma bureta não calibrada. A tolerância do fabricante para uma bureta de 50 mL Classe A é de $\pm 0,05$ mL. Quando você pensa que o volume transferido é de 29,43 mL, o volume real pode ser de 29,40 mL e ainda estar dentro do limite de tolerância. Uma maneira de se corrigir esse tipo de erro é a construção de uma curva de calibração (como a da Figura 3-3). Para fazer isso, transfira água destilada da bureta para um frasco e faça sua pesagem. Converta a massa de água em volume utilizando a Tabela 2-7. O gráfico nos indica a aplicação de um fator de correção de $-0,03$ mL para o valor medido de 29,43 mL para alcançar o valor correto de 29,40 mL.

Uma característica fundamental do erro sistemático é que ele é reprodutível. Para a bureta que acabamos de discutir, quando a leitura da mesma é 29,43 mL, o erro é sempre $-0,03$ mL. O erro sistemático pode ser positivo em algumas regiões e negativo em outras. Com cuidado e habilidade, você pode detectá-lo e corrigi-lo.

Erro Aleatório

O **erro aleatório**, também chamado de **erro indeterminado**, surge dos efeitos de variáveis que não estão controladas (e que talvez não possam ser controladas) nas medidas. A probabilidade de o erro aleatório ser positivo ou negativo é a mesma. Ele está sempre presente e não pode ser corrigido. Existe um erro aleatório associado à leitura de uma escala. Pessoas diferentes lendo a absorbância ou transmitância na escala da Figura 3-1 descreveriam um intervalo de valores que refletem as suas interpolações subjetivas entre as marcações da escala. Uma pessoa lendo o mesmo instrumento diversas vezes pode obter diversas leituras diferentes. Outro tipo de erro aleatório é aquele decorrente do ruído elétrico em um instrumento. Flutuações positivas e negativas ocorrem com frequências praticamente iguais e não podem ser completamente eliminadas.

Precisão e Exatidão

A **precisão** é uma medida da reprodutibilidade de um resultado. Se uma grandeza é medida várias vezes e os valores foram muito próximos uns dos outros, a medida é precisa. Se os valores variaram muito, a medida não é precisa. A **exatidão** se refere a quão próximo um valor de uma medida está do valor “real”. Caso se disponha de um padrão conhecido, a exatidão descreve o quão próximo o valor determinado está do valor do padrão.

O Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos EUA e os laboratórios nacionais de padrões ao redor do mundo vendem **materiais padrões de referência**, tais como padrões clínicos e ambientais e materiais de engenharia que podem ser usados para verificar a exatidão dos procedimentos analíticos. A quantidade de um analito em um material de referência é certificada – com cuidado meticuloso – para situar-se em uma faixa determinada.

O resultado de um experimento pode ser reprodutível, porém errado. Por exemplo, se um erro for cometido na preparação de uma solução visando uma titulação, você pode fazer uma série de titulações reprodutíveis onde os resultados serão incorretos, pois a concentração da solução titulante não era o que se planejava. Neste caso, a precisão será boa, mas a exatidão será ruim. Ao contrário, é possível realizar uma série de medidas pouco reprodutíveis em torno de um valor correto. Nesse caso, a precisão é ruim, mas a exatidão é boa. Um procedimento ideal é ao mesmo tempo preciso e exato.

A exatidão é definida como a proximidade ao valor “real”. A palavra *real* está entre aspas porque alguém mediu o valor “real” e existe um erro associado a qualquer medida. O valor “real” é certamente obtido por um operador experiente utilizando um procedimento muito bem testado. É aconselhável testar o resultado utilizando procedimentos diferentes, pois, mesmo que cada método seja preciso, erros sistemáticos podem levar a uma má concordância entre os métodos. Uma boa concordância entre os vários métodos nos proporciona alguma confiança, porém nunca uma comprovação de que os resultados são exatos.

Incertezas Absoluta e Relativa

A **incerteza absoluta** expressa a margem de incerteza associada a uma medida. Se a incerteza estimada na leitura de uma bureta calibrada for $\pm 0,02$ mL, chamamos a grandeza $\pm 0,02$ mL de incerteza absoluta associada à leitura.

As maneiras para detectar um erro sistemático são:

1. Analisar a amostra conhecida como um material padrão de referência. Seu método deve chegar à resposta conhecida. (Veja o Boxe 14-1, como exemplo.)
2. Analise a amostra em “branco” que não contém o analito. Se você observar um resultado diferente de zero, o método responde a mais do que o pretendido por você. A Seção 5-1 discute os diferentes tipos de brancos.
3. Utilize diferentes métodos analíticos para determinar a mesma quantidade. Se os resultados não concordarem, existe um erro (ou mais) em seus métodos.
4. **Arredondamento** a partir de uma série de experimentos: Analise amostras idênticas, em diferentes laboratórios, manipuladas por diferentes pessoas utilizando os mesmos ou diferentes métodos. As discordâncias além do erro aleatório esperado é um erro sistemático.

O *erro aleatório* não pode ser eliminado, mas pode ser diminuído em um experimento realizado de forma mais adequada.

Precisão: reprodutibilidade

Exatidão: proximidade do “real”

Uma incerteza de $\pm 0,02$ significa que, quando a leitura é 13,33, o valor real pode estar em um valor qualquer de 13,31 a 13,35 mL.

A **incerteza relativa** é uma expressão que compara o tamanho da incerteza absoluta com o tamanho de suas medidas associadas. A incerteza relativa da leitura $12,35 \pm 0,02$ mL de uma bureta é um quociente adimensional:

$$\begin{aligned} \text{Incerteza relativa:} \quad \text{incerteza relativa} &= \frac{\text{incerteza absoluta}}{\text{magnitude da medida}} & (3-2) \\ &= \frac{0,02 \text{ mL}}{12,35 \text{ mL}} = 0,002 \end{aligned}$$

Se uma bureta de 50 mL é usada, a titulação deve ser projetada de modo a ser usado um volume de titulante entre 20 e 40 mL. Com esse procedimento, obtém-se uma pequena incerteza relativa no intervalo, entre 0,1 e 0,05%.

Em uma análise gravimétrica, o precipitado a ser obtido deve ser suficientemente grande para que a incerteza relativa seja pequena. Se a precisão na pesagem é $\pm 0,3$ mg, um precipitado de 100 mg tem um erro relativo na pesagem de 0,3%, e um precipitado de 300 mg tem uma incerteza de 0,1%.

A maior parte dos cálculos de propagação de incerteza que encontramos se relaciona com o erro aleatório, e não com o erro sistemático. O nosso objetivo é sempre eliminar o erro sistemático.

A incerteza relativa percentual é simplesmente

$$\begin{aligned} \text{Incerteza relativa percentual:} \quad \text{incerteza relativa percentual} &= 100 \times \text{incerteza relativa} & (3-3) \\ &= 100 \times 0,002 = 0,2\% \end{aligned}$$

Se a incerteza absoluta na leitura de uma bureta é constante em $\pm 0,02$ mL, a incerteza relativa percentual é 0,2% para um volume de 10 mL e 0,1% para um volume de 20 mL.

3-4 Propagação da Incerteza a Partir do Erro Aleatório²

Geralmente é possível estimar ou medir o erro aleatório associado a uma medida, como o comprimento de um objeto ou a temperatura de uma solução. A incerteza pode estar baseada na estimativa de com quanta certeza um instrumento pode ser lido ou na experiência pessoal do operador com um determinado método. Quando é possível, a incerteza deve ser expressa como o *desvio-padrão* ou como um *intervalo de confiança*, que é discutido no Capítulo 4. A discussão que se segue aplica-se apenas ao erro aleatório. Admitimos que os erros sistemáticos foram detectados e corrigidos.

Na maioria dos experimentos é necessário realizar operações aritméticas envolvendo diversos números, cada um associado a um erro aleatório. A incerteza mais provável no resultado não é simplesmente a soma dos erros individuais, pois muitos dos erros são provavelmente positivos e outros, negativos. É provável que alguns erros se cancelem entre si.

Adição e Subtração

Admita que se deseje realizar a seguinte operação aritmética, na qual as incertezas experimentais, simbolizadas por e_1 , e_2 e e_3 , estão entre parênteses:

$$\begin{aligned} &1,76 (\pm 0,03) \leftarrow e_1 \\ &+ 1,89 (\pm 0,02) \leftarrow e_2 \\ &- 0,59 (\pm 0,02) \leftarrow e_3 \\ \hline &3,06 (\pm e_4) \end{aligned} \quad (3-4)$$

A resposta aritmética é 3,06; mas qual é a incerteza associada a esse resultado?

Para adição e subtração, a incerteza na resposta é obtida a partir das *incertezas absolutas* das parcelas individuais, como é visto a seguir:

$$e_4 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2} \quad (3-5)$$

Para a soma na Equação 3-4, podemos escrever

$$e_4 = \sqrt{(0,03)^2 + (0,02)^2 + (0,02)^2} = 0,04_1$$

A incerteza absoluta e_4 é $\pm 0,04$, e podemos escrever a resposta como $3,06 \pm 0,04$. Embora exista apenas um algarismo significativo na incerteza, podemos escrevê-la inicialmente como $0,04_1$, com o primeiro algarismo não significativo sendo o subscrito. A razão para manter um ou mais algarismos não significativos é evitar a introdução de erros de arredondamento nos cálculos intermediários subsequentes que utilizem o número $0,04_1$. O algarismo não significativo está como um subscrito para que ele seja um lembrete de onde o último algarismo significativo deve estar no final dos cálculos.

Para encontrar a incerteza relativa percentual na soma da Equação 3-4, escrevemos

$$\text{incerteza relativa percentual} = \frac{0,04_1}{3,06} \times 100 = 1,3\%$$

Para adição e subtração usamos as incertezas absolutas.

A incerteza, $0,04_1$, é $1,3\%$ do resultado, $3,06$. O algarismo 3 subscrito em $1,3\%$ não é significativo. É aconselhável retirar os algarismos não significativos agora e representar o resultado final como

$$\begin{array}{ll} 3,06 (\pm 0,04) & \text{(incerteza absoluta)} \\ 3,06 (\pm 1\%) & \text{(incerteza relativa)} \end{array}$$

Para a adição e a subtração use a incerteza absoluta. A incerteza relativa pode ser determinada ao final do cálculo.

EXEMPLO Incerteza na Leitura de uma Bureta

O volume transferido por uma bureta é a diferença entre a leitura final e a leitura inicial. Se a incerteza em cada leitura é $\pm 0,02$ mL, qual é a incerteza no volume transferido?

Solução Admita que a leitura inicial seja $0,05 (\pm 0,02)$ mL e que a leitura final seja $17,88 (\pm 0,02)$ mL. O volume transferido é a diferença:

$$\begin{array}{r} 17,88 (\pm 0,02) \\ - 0,05 (\pm 0,02) \\ \hline 17,83 (\pm e) \end{array} \quad e = \sqrt{0,02^2 + 0,02^2} = 0,028 \approx 0,03$$

Independentemente das leituras inicial e final, se a incerteza de cada uma é $\pm 0,02$ mL, a incerteza no volume transferido é $\pm 0,03$ mL.

Teste a Você Mesmo Qual seria a incerteza no volume transferido se a incerteza em cada leitura fosse $0,3$ mL? (**Resposta:** $\pm 0,04$ mL.)

Multiplicação e Divisão

Para a multiplicação e divisão, convertamos inicialmente todas as incertezas em incertezas relativas percentuais. Então, calculamos o erro no produto ou no quociente, da seguinte maneira:

Incerteza na multiplicação e na divisão:

$$\%e_4 = \sqrt{(\%e_1)^2 + (\%e_2)^2 + (\%e_3)^2} \quad (3-6)$$

Para a multiplicação e a divisão utilizamos a incerteza relativa percentual.

Por exemplo, consideremos a seguinte operação:

$$\frac{1,76 (\pm 0,03) \times 1,89 (\pm 0,02)}{0,59 (\pm 0,02)} = 5,64 \pm e_4$$

Inicialmente, convertamos todas as incertezas absolutas em incertezas relativas percentuais.

$$\frac{1,76 (\pm 1,7\%) \times 1,89 (\pm 1,1\%)}{0,59 (\pm 3,4\%)} = 5,64 \pm e_4$$

Em seguida, calculamos a incerteza relativa percentual da resposta utilizando a Equação 3-6.

$$\%e_4 = \sqrt{(1,7)^2 + (1,1)^2 + (3,4)^2} = 4,0\%$$

A resposta é $5,6_4 (\pm 4,0\%)$.

Para converter a incerteza relativa em incerteza absoluta, calculamos $4,0\%$ da resposta.

$$4,0\% \times 5,6_4 = 0,04_0 \times 5,6_4 = 0,2_3$$

A resposta é $5,6_4 (\pm 0,2_3)$. Finalmente, eliminamos os algarismos não significativos.

$$\begin{array}{ll} 5,6 (\pm 0,2) & \text{(incerteza absoluta)} \\ 5,6 (\pm 4\%) & \text{(incerteza relativa)} \end{array}$$

O denominador do problema original, $0,59$, limita a resposta a dois algarismos.

Recomendação: Mantenha um ou mais algarismos significativos extras até terminar todo o cálculo. Somente no final é que o arredondamento deve ser feito para o número correto de algarismos. Quando o cálculo estiver sendo feito em uma calculadora, em que os resultados intermediários são armazenados, todos os algarismos devem ser mantidos sem arredondamento.

Para a multiplicação e a divisão, utilize a incerteza relativa percentual. A incerteza absoluta pode ser determinada ao final do cálculo.

Cálculos Contendo Mais de um Tipo de Operação Aritmética

Agora consideramos um cálculo contendo subtração e divisão:

$$\frac{[1,76 (\pm 0,03) - 0,59 (\pm 0,02)]}{1,89 (\pm 0,02)} = 0,619_0 \pm ?$$

Inicialmente calculamos a subtração existente no numerador, utilizando incertezas absolutas. Assim,

$$1,76 (\pm 0,03) - 0,59 (\pm 0,02) = 1,17 (\pm 0,03_6)$$

$$\text{pois } = \sqrt{(0,03)^2 + (0,02)^2} = 0,03_6.$$

Então, fazemos a conversão para incertezas relativas percentuais. Assim,

$$\frac{1,17 (\pm 0,03_6)}{1,89 (\pm 0,02)} = \frac{1,17 (\pm 3,1\%)}{1,89 (\pm 1,1\%)} = 0,619_0 (\pm 3,3\%)$$

$$\text{pois } = \sqrt{(3,1\%)^2 + (1,1\%)^2} = 3,3\%.$$

A incerteza relativa percentual é 3,3%, portanto, a incerteza absoluta é $0,03_3 \times 0,619_0 = 0,02_0$. A resposta final pode ser escrita como

$$0,619 (\pm 0,02_0) \quad (\text{incerteza absoluta})$$

$$0,619 (\pm 3,3\%) \quad (\text{incerteza relativa})$$

O resultado de um cálculo deve ser escrito de maneira consistente com a sua incerteza.

Como a incerteza inicia na casa decimal do centésimo (0,01), é razoável arredondar o resultado para o centésimo (0,01):

$$0,62 (\pm 0,02) \quad (\text{incerteza absoluta})$$

$$0,62 (\pm 3\%) \quad (\text{incerteza relativa})$$

Regra real: O primeiro algarismo incerto é o último algarismo significativo.

A Regra Real para Algarismos Significativos

O primeiro algarismo da incerteza absoluta é o último algarismo significativo na resposta. Por exemplo, no quociente

$$\frac{0,002\,364 (\pm 0,000\,003)}{0,025\,00 (\pm 0,000\,05)} = 0,094\,6 (\pm 0,000\,2)$$

a incerteza ($\pm 0,0002$) ocorre na quarta casa decimal. Então a resposta é melhor representada com *três* algarismos significativos, embora os dados originais tenham quatro algarismos. O primeiro algarismo incerto da resposta é o último algarismo significativo. O quociente

$$\frac{0,002\,664 (\pm 0,000\,003)}{0,025\,00 (\pm 0,000\,05)} = 0,106\,6 (\pm 0,000\,2)$$

é expresso com *quatro* algarismos significativos, pois a incerteza ocorre na quarta casa. O quociente

$$\frac{0,821 (\pm 0,002)}{0,803 (\pm 0,002)} = 1,022 (\pm 0,004)$$

é expresso com *quatro* algarismos, embora o dividendo e o divisor tenham, cada um, *três* algarismos.

Na multiplicação e na divisão, mantenha um algarismo a mais quando a resposta se encontrar entre 1 e 2.

Agora, podemos avaliar porque é correto manter um algarismo extra quando a resposta está entre 1 e 2. O quociente $82/80$ é mais bem representado como 1,02 do que por 1,0. Se as incertezas nos valores 82 e 80 estão na casa das unidades, a incerteza é da ordem de 1%, a qual se encontra na segunda casa decimal de 1,02. Se utilizarmos o valor 1,0, podemos supor que a incerteza é de, pelo menos, $1,0 \pm 0,1 = \pm 10\%$, que é muito maior que a incerteza verdadeira.

EXEMPLO Algarismos Significativos no Trabalho de Laboratório

Você preparou uma solução de NH_3 0,250 M diluindo 8,45 ($\pm 0,04$) mL de uma solução de NH_3 28,0 ($\pm 0,5$) % m/m [massa específica = 0,899 ($\pm 0,003$) g/mL] até 500,0 ($\pm 0,2$) mL. Encontre a incerteza da concentração 0,250 M. Considere que a massa molecular do NH_3 , 17,0305 g/mol, tem uma incerteza relativa desprezível frente às demais incertezas deste problema.

Solução Para encontrar a incerteza na molaridade, você precisa encontrar a incerteza na quantidade de mols transferida para o balão de 500 mL. O reagente concentrado contém 0,899 ($\pm 0,003$) g de solução por mililitro. A massa percentual nos indica que o reagente contém 0,280 ($\pm 0,005$) g de NH_3 por grama de solução. Nos cálculos seguintes, você deve manter algarismos não significativos extras e arredondar somente no fim.

$$\begin{aligned}\text{Gramas de NH}_3 \text{ por mL no reagente concentrado} &= 0,899 (\pm 0,003) \frac{\text{g de solução}}{\text{mL}} \times 0,280 (\pm 0,005) \frac{\text{g de NH}_3}{\text{g de solução}} \\ &= 0,899 (\pm 0,334\%) \frac{\text{g de solução}}{\text{mL}} \times 0,280 (\pm 1,79\%) \frac{\text{g de NH}_3}{\text{g de solução}} \\ &= 0,2517 (\pm 1,82\%) \frac{\text{g de NH}_3}{\text{mL}}\end{aligned}$$

pois $\sqrt{(0,334\%)^2 + (1,79\%)^2} = 1,82\%$.

Em seguida, encontre a quantidade de mols de amônia em $8,45 (\pm 0,04)$ mL do reagente concentrado. A incerteza relativa no volume é $\pm 0,04/8,45 = \pm 0,473\%$.

$$\begin{aligned}\text{número de mols de NH}_3 &= \frac{0,2517 (\pm 1,82\%) \frac{\text{g de NH}_3}{\text{mL}} \times 8,45 (\pm 0,473\%) \text{ mL}}{17,0305 (\pm 0\%) \frac{\text{g de NH}_3}{\text{mol}}} \\ &= 0,1249 (\pm 1,88\%) \text{ mol}\end{aligned}$$

pois $\sqrt{(1,82\%)^2 + (0,473\%)^2 + (0\%)^2} = 1,88\%$.

Essa quantidade de amônia foi diluída a $0,5000 (\pm 0,0002)$ L. A incerteza relativa no volume final é $0,0002/0,5000 = 0,04\%$. A molaridade é

$$\begin{aligned}\frac{\text{número de mols NH}_3}{\text{L}} &= \frac{0,1249 (\pm 1,88\%) \text{ mol}}{0,5000 (\pm 0,04\%) \text{ L}} \\ &= 0,2498 (\pm 1,88\%) \text{ M}\end{aligned}$$

pois $\sqrt{(1,88\%)^2 + (0,04\%)^2} = 1,88\%$. A incerteza absoluta é $1,88\%$ de $0,2498 \text{ M} = 0,0047 \text{ M}$. A incerteza na molaridade está na terceira casa decimal, de modo que a resposta final arredondada é

$$[\text{NH}_3] = 0,250 (\pm 0,005) \text{ M}$$

Teste a Você Mesmo Encontre a incerteza na $[\text{NH}_3]$ se o reagente inicial contém $28,0\%$ ($\pm 0,7\%$) m/m de NH_3 . (**Resposta:** $0,250 (\pm 0,006) \text{ M}$)

Para a multiplicação converta a incerteza absoluta em incerteza relativa percentual.

O Boxe 3-2 descreve as determinações de CO_2 padrão por Charles David Keeling para CO_2 atmosférico. Você deve compreender como a pressão, o volume e a temperatura tiveram de ser determinados com rigor para se obter uma precisão geral de uma parte em 4.000 (0,025%).

Para elevar um número a uma determinada potência, ou para obter a raiz de um número, usando uma calculadora, usamos a função y^x . Por exemplo, para determinar uma raiz cúbica ($y^{1/3}$) eleva-se y à potência $0,333\ 333\ 333\ldots$ através da função y^x . No Excel, y^x é $y^{\wedge}x$. A raiz cúbica é $y^{(1/3)}$.

Usamos a incerteza relativa (e_x/x), e não a incerteza relativa percentual, $[100 \times (e_x/x)]$, nos cálculos que envolvem $\log x$, $\ln x$, 10^x e e^x .

No Excel o logaritmo na base 10 é $\log(x)$. O logaritmo natural é $\ln(x)$. A expressão 10^x é $10^{\wedge}x$, e a expressão e^x é $\exp(x)$.

Expoentes e logaritmos

Para a função $y = x^a$, a incerteza relativa percentual em y ($\%e_y$) é igual a a vezes a incerteza relativa percentual em x ($\%e_x$):

$$\text{Incerteza para potências e raízes:} \quad y = x^a \Rightarrow \%e_y = a(\%e_x) \quad (3-7)$$

Por exemplo, se $y = \sqrt{x} = x^{1/2}$, uma incerteza de 2% em x produzirá $(\frac{1}{2})(2\%) = 1\%$ de incerteza em y . Se $y = x^2$, uma incerteza de 3% em x conduz a $(2)(3\%) = 6\%$ de incerteza em y .

Se y é o logaritmo na base 10 de x , então a incerteza absoluta em y (e_y) é proporcional à incerteza relativa em x , que é e_x/x :

$$\text{Incerteza para logaritmos:} \quad y = \log x \Rightarrow e_y = \frac{1}{\ln 10} \frac{e_x}{x} \approx 0,43429 \frac{e_x}{x} \quad (3-8)$$

Não se deve trabalhar com a incerteza relativa percentual $[100 \times (e_x/x)]$ em cálculos com logs e antilogs, pois um lado da Equação 3-8 tem uma incerteza relativa e o outro uma incerteza absoluta.

O **logaritmo natural** (\ln) de x é o número y , cujo valor é tal que $x = e^y$, em que $e (= 2,718\ 28\ldots)$ é denominado a base do logaritmo natural. A incerteza absoluta em y é igual à incerteza relativa em x .

$$\text{Incerteza para logaritmos naturais:} \quad y = \ln x \Rightarrow e_y = \frac{e_x}{x} \quad (3-9)$$

As determinações de CO₂ atmosférico em Manua Loa, apresentadas na Seção 0-1, são feitas várias vezes por hora por absorção no infravermelho (Boxe 19-3). A exatidão depende dos gases de calibração, constituídos de CO₂ em N₂ seco ou ar seco. A calibração do gás é feita no Instituto de Oceanografia de Scripps por meio de um manômetro extremamente delicado, no qual a temperatura, a pressão e o volume de CO₂ no gás são determinados para encontrar o número de mols do composto.

O diagrama visto a seguir descreve o princípio da determinação do CO₂. O gás de calibração, que passou previamente por preparados de gelo seco para congelar traços de H₂O, entra em uma câmara na figura (a), cujo volume é 5,0138₂ ± 0,0005 L, e cuja temperatura e pressão são medidas. A pressão é determinada com precisão de ±0,02 mmHg por meio da diferença do nível de Hg nos dois lados de um tubo em U. A altura do mercúrio é lida por meio de um *catetômetro*, um telescópio montado sobre uma haste rosqueada de precisão. A haste gira para elevar ou abaixar o telescópio até que o topo do menisco do Hg esteja centrado nas linhas cruzadas. A altura é indicada pelo número de voltas da haste.

Na figura (a), o CO₂ proveniente do volume de 5 L do gás de calibração é *quantitativamente* (totalmente) removido por congelamento sobre as paredes internas do manômetro com N₂ líquido (77 K). O gás que não congela é bombeado para fora através das torneiras 1 e 2. Com o CO₂ congelado na câmara sob vácuo, introduz-se N₂ através da torneira 3 de modo que a coluna de Hg sobe e fecha a junção 1.

Na figura (b) o CO₂ foi aquecido até a temperatura ambiente. A pressão no reservatório de Hg é ajustada de modo a levar o nível de Hg até exatamente a ponta do ponteiro de vidro. O volume previamente medido acima da ponta do ponteiro é 3,7930 ± 0,0009 mL. A pressão no interior desse volume é a diferença de altura entre as colunas de Hg, denominadas ΔP na figura b. O número de mols de CO₂ pode ser calculado a partir dos valores de pressão, temperatura e volume.

A lei dos gases ideais não fornece uma exatidão suficiente, por isso emprega-se a equação do virial:

Equação de estado do virial:

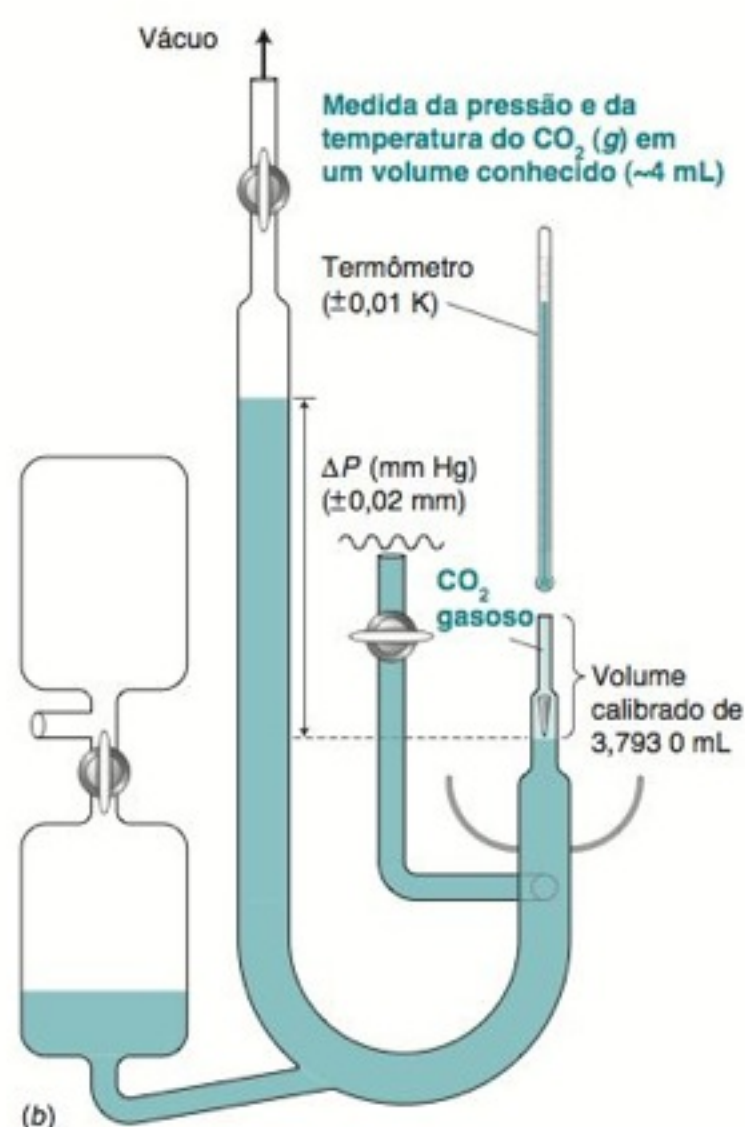
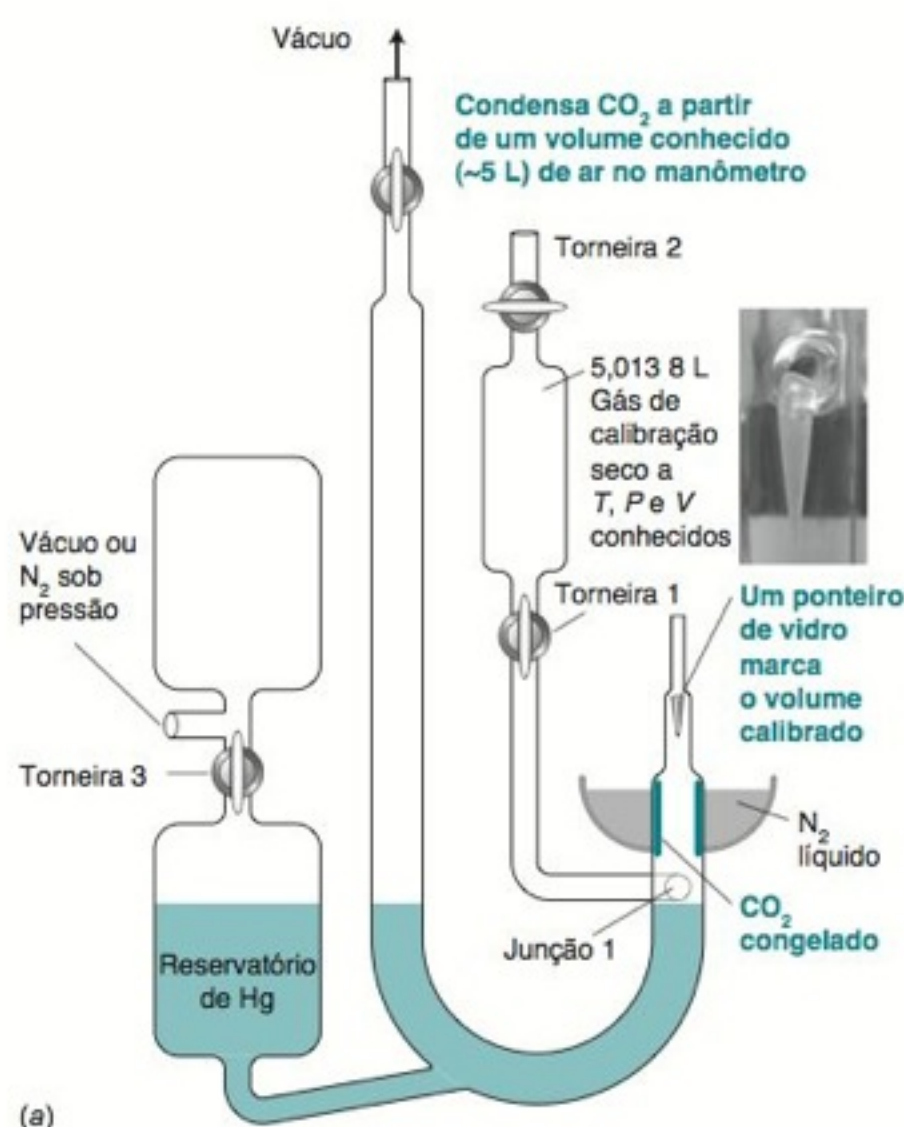
$$PV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

em que P é a pressão, R é a constante dos gases, T é a temperatura (K) e V_m é o volume de 1 mol do gás. B é o *segundo coeficiente do virial* e C é o *terceiro coeficiente do virial*. Se esses coeficientes fossem iguais a zero, a equação do virial seria idêntica àquela da lei dos gases ideais. Os coeficientes do virial são conhecidos como função da temperatura. Basta apenas o coeficiente B para que se obtenha uma exatidão suficiente para a determinação de CO₂ no ar.

O ar contém 0,3 ppm de N₂O, que condensa juntamente com o CO₂, interferindo nas determinações. A razão N₂O/CO₂ no ar é determinada por cromatografia gasosa e o N₂O é subtraído da soma N₂O + CO₂ determinada pelo manômetro.

Para medir o volume de 5,013 8₂ L na figura a, pesa-se um frasco de 4 L, que pode ser fechado com uma torneira, vazio e após ser enchido com água. Ambas as pesagens são corrigidas quanto ao empuxo. A partir da massa de água e da temperatura, calcula-se o volume do frasco. O frasco de 4 L após a calibração é então enchido com CO₂ a uma pressão e temperatura conhecidas. O CO₂ é quantitativamente transferido para o compartimento de 5 L, e a pressão e a temperatura são determinadas. A partir da pressão e da temperatura desta quantidade conhecida de gás, pode-se calcular o volume do compartimento de 5 L. Por meio de um procedimento semelhante, o volume do compartimento de 3,7930 mL é determinado transferindo-se CO₂ a partir de um volume externo de 2 mL. O volume do frasco de 2 mL é determinado pesando-o vazio e completamente cheio com mercúrio. As determinações efetuadas ao longo dos anos têm um desvio-padrão de 0,010% para o volume de 5 L e 0,025% para o volume de 4 mL.

O erro aleatório de 0,025% na determinação do volume de 4 mL limita a precisão da determinação do CO₂ no ar a 0,025%, ou cerca de 0,1 ppm para níveis de CO₂ de 400 ppm. Para estimar o erro sistemático, o CO₂ contido em um padrão de calibração foi determinado por dois métodos diferentes, em Scripps e, independentemente, pela Administração Nacional Oceanográfica e Atmosférica. As duas determinações concordam em ±0,2 ppm de CO₂.



Consideremos agora $y = \text{antilog } x$, o que equivale a dizer que $y = 10^x$. Neste caso, a incerteza relativa em y é proporcional à incerteza absoluta em x .

$$\text{Incerteza para } 10^x: \quad y = 10^x \Rightarrow \frac{e_y}{y} = (\ln 10) e_x \approx 2,3026 e_x \quad (3-10)$$

Se $y = e^x$, a incerteza relativa em y se iguala à incerteza absoluta em x .

$$\text{Incerteza para } e^x: \quad y = e^x \Rightarrow \frac{e_y}{y} = e_x \quad (3-11)$$

A Tabela 3-1 resume as regras para a propagação da incerteza. Não é necessário memorizar as regras para expoentes, logs e antilogs, porém, deve-se saber como utilizá-las.

O Apêndice C dá uma regra geral para a propagação da incerteza do erro aleatório para qualquer função.

TABELA 3-1 Resumo das regras para propagação da incerteza

Função	Incerteza	Função ^a	Incerteza ^b
$y = x_1 + x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$	$y = x^a$	$\%e_y = a\%e_x$
$y = x_1 - x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$	$y = \log x$	$e_y = \frac{1}{\ln 10} \frac{e_x}{x} \approx 0,43429 \frac{e_x}{x}$
$y = x_1 \cdot x_2$	$\%e_y = \sqrt{\%e_{x_1}^2 + \%e_{x_2}^2}$	$y = \ln x$	$e_y = \frac{e_x}{x}$
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\%e_y = \sqrt{\%e_{x_1}^2 + \%e_{x_2}^2}$	$y = 10^x$	$\frac{e_y}{y} = (\ln 10) e_x \approx 2,3026 e_x$
		$y = e^x$	$\frac{e_y}{y} = e_x$

a. x representa uma variável e a representa uma constante que não apresenta incerteza.

b. e_x/x é o erro relativo em x , e $\%e_x$ é $100 \times e_x/x$.

EXEMPLO Incerteza na Concentração de H^+

Considere a função $\text{pH} = -\log [H^+]$, onde $[H^+]$ é a concentração de H^+ em moles por litro. Para $\text{pH} = 5,21 \pm 0,03$, calcule a concentração de $[H^+]$ e sua incerteza.

Solução Deve-se, inicialmente, resolver a equação $\text{pH} = -\log [H^+]$ para $[H^+]$. Se $a = b$, então $10^a = 10^b$. Logo, se $\text{pH} = -\log [H^+]$, então $\log [H^+] = -\text{pH}$ e $10^{\log [H^+]} = 10^{-\text{pH}}$. Entretanto, $10^{\log [H^+]} = [H^+]$. Precisamos encontrar, portanto, a incerteza na equação

$$[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-(5,21 \pm 0,03)}$$

Na Tabela 3-1, a função correspondente é $y = 10^x$, em que $y = [H^+]$ e $x = -(5,21 \pm 0,03)$. Para $y = 10^x$ a tabela mostra que $e_y/y = 2,3026 e_x$.

$$\frac{e_y}{y} = 2,3026 e_x = (2,3026)(0,03) = 0,0691 \quad (3-12)$$

A incerteza relativa em y ($= e_y/y$) é 0,0691. Inserindo o valor $y = 10^{-5,21} = 6,17 \times 10^{-6}$ na Equação 3-12 obtém-se a resposta

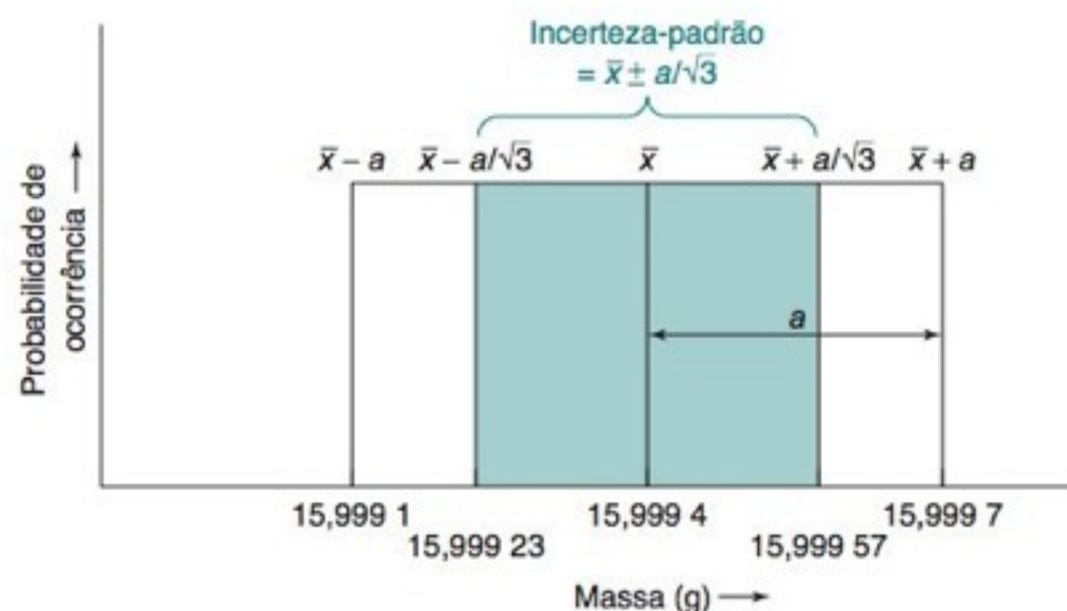
$$\frac{e_y}{y} = \frac{e_y}{6,17 \times 10^{-6}} = 0,0691 \Rightarrow e_y = 4,26 \times 10^{-7}$$

A concentração de H^+ é $6,17(\pm 0,426) \times 10^{-6} = 6,2(\pm 0,4) \times 10^{-6}$ M. Uma incerteza de 0,03 no pH resulta em uma incerteza de 7% em $[H^+]$. Certifique-se de que os algarismos extras sejam mantidos nos resultados intermediários e de que não haja arredondamento até a resposta final.

Teste a Você Mesmo: Se a incerteza no pH é duplicada para $\pm 0,06$, qual é a incerteza relativa na $[H^+]$? (**Resposta:** 14%).

$$\begin{aligned} -\log [H^+] &= \text{pH} \\ \log [H^+] &= -\text{pH} \\ 10^{\log [H^+]} &= 10^{-\text{pH}} \\ [H^+] &= 10^{-\text{pH}} \end{aligned}$$

FIGURA 3-4 Distribuição retangular da massa atômica. O intervalo de incerteza-padrão (desvio-padrão) mostrado em destaque na figura é igual à incerteza dada na tabela periódica dividida por $\sqrt{3}$. A incerteza-padrão é $\pm 0,000\ 3/\sqrt{3} = \pm 0,000\ 17$.



3-5 Propagação da Incerteza: Erro sistemático

O erro sistemático ocorre em algumas situações comuns e é tratado de forma diferente do erro aleatório em operações aritméticas. Examinaremos alguns exemplos de erros sistemáticos na massa molecular e na vidraria volumétrica.³

Incerteza na Massa Atômica: A Distribuição Retangular

Na tabela periódica, no início deste livro, observamos que a massa atômica do oxigênio é $15,999\ 4 \pm 0,000\ 3$ g/mol. A incerteza *não* é principalmente derivada do erro aleatório na medida da massa atômica, mas sim predominantemente derivada da variação isotópica em amostras de oxigênio de diferentes fontes. Isto é, o oxigênio de uma fonte pode ter uma massa atômica média de 15,999 1 e o oxigênio de uma outra fonte pode ter uma massa atômica de 15,999 7. A massa atômica do oxigênio em um lote particular de reagente tem uma incerteza *sistemática*. Esta pode ser relativamente constante em 15,999 7 ou 15,999 1, ou em qualquer valor neste intervalo, com uma pequena variação aleatória em torno do valor médio.

A massa atômica do oxigênio de diferentes fontes se aproxima de uma *distribuição retangular* (Figura 3-4). Existe uma probabilidade aproximadamente igual de encontrar qualquer massa atômica entre 15,999 1 e 15,999 7, e uma probabilidade desprezível de encontrar uma massa atômica fora dessa faixa. Nós denominamos o valor médio \bar{x} ($= 15,999\ 4$) e a faixa em ambos os lados da média, a ($= 0,003$). O desvio-padrão (definido na Seção 4-1) para essa distribuição, também chamada incerteza-padrão, é $\pm a/\sqrt{3} = \pm 0,000\ 3/\sqrt{3} = \pm 0,000\ 17$. O desvio-padrão é empregado como uma medida da incerteza da massa atômica.

Incerteza na Massa Molecular

Qual é a incerteza na massa molecular do O_2 ? Se a massa de cada átomo de oxigênio estivesse no limite superior da faixa de incerteza-padrão na Figura 3-4, (15,999 57), então a massa de O_2 será $2 \times 15,999\ 57 = 31,999\ 14$ g/mol. Entretanto, se a massa de cada átomo de oxigênio estiver no limite inferior da faixa de incerteza-padrão, (15,999 23), então a massa de O_2 seria $2 \times 15,999\ 23 = 31,998\ 46$ g/mol. A massa de O_2 está situada no intervalo $31,998\ 8 \pm 0,000\ 34$. A incerteza da massa de n átomos é $n \times$ (incerteza de um átomo) $= 2 \times (\pm 0,000\ 17) = \pm 0,000\ 34$. A incerteza não é $\sqrt{0,000\ 17^2 + 0,000\ 17^2} = \pm 0,000\ 24$. Para a incerteza sistemática, adicionamos as incertezas de cada parcela de uma adição ou subtração.

Vamos aplicar esse raciocínio no cálculo da massa molecular do C_2H_4 . As incertezas na tabela periódica são 0,000 8 g/mol para o carbono e 0,000 07 g/mol para o hidrogênio. Para encontrar as incertezas-padrão, dividimos tais incertezas por $\sqrt{3}$:

$$\text{Massa atômica de C} = 12,010\ 7 \pm 0,000\ 8/\sqrt{3} = 12,010\ 7 \pm 0,000\ 46$$

$$\text{Massa atômica de H} = 1,007\ 94 \pm 0,000\ 07/\sqrt{3} = 1,007\ 94 \pm 0,000\ 040$$

As incertezas nas massas dos átomos no C_2H_4 são obtidas multiplicando as incertezas-padrão pelo número de átomos de cada tipo.

$$2C: 2(12,010\ 7 \pm 0,000\ 46) = 24,021\ 4 \pm 0,000\ 92 \leftarrow 2 \times 0,000\ 46$$

$$4H: 4(1,007\ 94 \pm 0,000\ 040) = 4,031\ 76 \pm 0,000\ 16 \leftarrow 4 \times 0,000\ 040$$

$$28,053\ 16 \pm ? \quad (3-13)$$

Para encontrar a incerteza na soma das massas de $2C + 4H$, usamos a Equação 3-5, que se aplica para o erro aleatório, pois as incertezas nas massas de C e H são independentes

Propagação da incerteza sistemática:
A incerteza na massa de n átomos idênticos
 $= n \times$ (incerteza-padrão na massa atômica)
 $= n \times$ (incerteza listada na tabela
periódica)/ $\sqrt{3}$.

entre si. Uma pode ser positiva, enquanto a outra, negativa. Assim, a massa molecular do C_2H_4 é

$$\begin{aligned} 28,053\ 16 \pm \sqrt{0,000\ 92^2 + 0,000\ 16^2} \\ 28,053\ 16 \pm 0,000\ 93 \\ 28,053\ 2 \pm 0,000\ 9\ \text{g/mol} \end{aligned}$$

Na última etapa, arredondamos de modo que o último algarismo significativo seja o primeiro algarismo incerto.

Usamos a regra de propagação das incertezas aleatórias para a soma de massas atômicas de diferentes átomos porque as incertezas para os diferentes elementos são independentes.

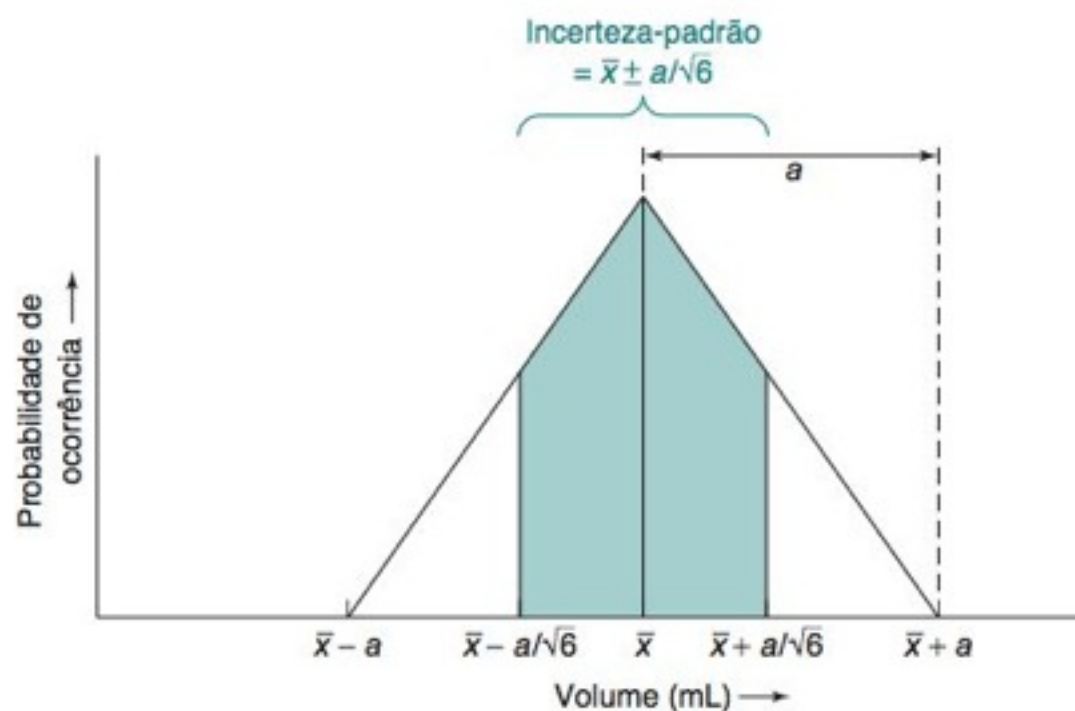


FIGURA 3.5 Distribuição triangular para vidraria volumétrica, incluindo balões volumétricos e pipetas volumétricas. O intervalo de incerteza-padrão (desvio-padrão) mostrado na parte sombreada é $a/\sqrt{6}$.

Transferências Sucessivas a Partir de uma Pipeta

Uma pipeta volumétrica Classe A de 25 mL é certificada pelo fabricante para transferir $25,00 \pm 0,03$ mL. O volume transferido por uma dada pipeta é reprodutível, mas pode estar no intervalo entre 24,97 e 25,03 mL. Por outro lado, o fabricante da pipeta trabalha duro para que o volume seja próximo a 25,00 mL. Em tal circunstância aproximamos os volumes de um grande número de pipetas por meio da *distribuição triangular* na Figura 3-5. Existe uma probabilidade maior de a pipeta transferir 25,0 mL. A probabilidade diminui de uma maneira aproximadamente linear à medida que o volume se afasta de 25,00 mL. A probabilidade de que o volume transferido esteja fora da faixa $25,00 \pm 0,03$ mL é desprezível. A *incerteza-padrão* (desvio-padrão) na distribuição triangular é $\pm a/\sqrt{6} = \pm 0,03/\sqrt{6} = \pm 0,012$ mL.

Se utilizarmos uma pipeta volumétrica Classe A de 25,00 mL, não calibrada, quatro vezes para transferir um volume total de 100 mL, qual será a incerteza nesse volume de 100 mL? A incerteza é um erro sistemático, portanto a incerteza nos quatro volumes transferidos pela pipeta equivale à incerteza da massa de 4 mol de oxigênio. A incerteza-padrão é $\pm 4 \times 0,012 = \pm 0,048$ mL, não $\pm \sqrt{0,012^2 + 0,012^2 + 0,012^2 + 0,012^2} = \pm 0,024$ mL.

A diferença entre 25,00 mL e o volume real transferido é um erro *sistemático*. Este erro é sempre o mesmo e está embutido em um pequeno erro aleatório. Podemos calibrar uma pipeta pela pesagem da água transferida, como descrito na Seção 2-9. A calibração elimina o erro sistemático, porque poderíamos saber que esta pipeta sempre transfere, por exemplo, $25,991 \pm 0,006$ mL. A incerteza remanescente ($\pm 0,006$ mL) é o erro aleatório.

A calibração melhora a exatidão devido à eliminação do erro sistemático. Vamos supor que uma pipeta calibrada transfere um volume médio de 24,991 mL com um desvio-padrão (uma variação aleatória) de $\pm 0,006$ mL. Se esta pipeta for usada para transferir 4 alíquotas, o volume transferido é $4 \times 24,991 = 99,964$ mL e a incerteza é $\pm \sqrt{0,006^2 + 0,006^2 + 0,006^2 + 0,006^2} = \pm 0,012$ mL. Para uma pipeta não calibrada, a incerteza é $\pm 0,048$ mL.

$$\text{Volume da pipeta calibrada} = 99,964 \pm 0,012\ \text{mL}$$

$$\text{Volume da pipeta não calibrada} = 100,00 \pm 0,05\ \text{mL}$$

0,006 mL é o desvio-padrão (definido no Capítulo 4) medido para transferências múltiplas de água.

Termos Importantes

algarismo significativo
antilogaritmo
característica
erro aleatório

erro determinado
erro indeterminado
erro sistemático
exatidão

incerteza absoluta
incerteza relativa
logaritmo
logaritmo natural

mantissa
material de referência
certificado
precisão

Resumo

O número de algarismos significativos em um número é o número mínimo de algarismos necessários para escrever o número em notação científica. O primeiro algarismo incerto é o último algarismo significativo. Na adição e na subtração, o último algarismo significativo é determinado pelo número com a menor quantidade de casas decimais (quando todos os expoentes são iguais). Na multiplicação e na divisão, o número de algarismos geralmente é limitado pela parcela com o menor número de algarismos. O número de algarismos existentes na mantissa do logaritmo de uma grandeza deve ser igual ao número de algarismos significativos dessa grandeza. O erro aleatório (indeterminado) afeta a precisão (reprodutibilidade) de um resultado, enquanto o erro sistemático (determinado) afeta a exatidão (proximidade do valor “real”). O erro sistemático pode ser descoberto e eliminado por uma pessoa perspicaz, porém

alguns erros aleatórios estarão sempre presentes. Em relação aos erros aleatórios, a propagação da incerteza na adição e na subtração requer incertezas absolutas ($e_3 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2}$), enquanto a multiplicação e a divisão utilizam incertezas relativas ($\%e_3 = \sqrt{\%e_1^2 + \%e_2^2}$). Outras regras para a propagação de erros são encontradas na Tabela 3-1. Sempre mantenha mais algarismos do que o necessário durante um cálculo e só arredonde para o número apropriado de algarismos no final. O erro sistemático na massa de n átomos de um elemento é n vezes a incerteza-padrão na massa do elemento. Em uma distribuição retangular de massa atômica, a incerteza-padrão na massa atômica é a incerteza listada na tabela periódica dividida por $\sqrt{3}$. A incerteza na massa de uma molécula contendo diversos elementos é calculada a partir da soma dos quadrados das incertezas sistemáticas de cada elemento.

Exercícios

3-A. Escreva cada resposta com um número razoável de algarismos. Encontre a incerteza absoluta e a incerteza relativa percentual de cada resposta.

- (a) $[12,41 (\pm 0,09) \div 4,16 (\pm 0,01)] \times 7,068\,2 (\pm 0,000\,4) = ?$
- (b) $[3,26 (\pm 0,10) \times 8,47 (\pm 0,05)] - 0,18 (\pm 0,06) = ?$
- (c) $6,843 (\pm 0,008) \times 10^4 \div [2,09 (\pm 0,04) - 1,63 (\pm 0,01)] = ?$
- (d) $\sqrt{3,24 \pm 0,08} = ?$
- (e) $(3,24 \pm 0,08)^4 = ?$
- (f) $\log(3,24 \pm 0,08) = ?$
- (g) $10^{3,24 \pm 0,08} = ?$

3-B. (a) Quantos mililitros de uma solução aquosa de NaOH 53,4% ($\pm 0,4$)% m/m, com massa específica = 1,52 ($\pm 0,01$) g/mL são necessários para o preparo de 2,000 L de NaOH 0,169 M?

(b) Se a incerteza na transferência do NaOH for $\pm 0,01$ mL, calcule a incerteza absoluta da concentração molar (0,169 M). Considere desprezíveis as incertezas na massa fórmula do NaOH e no volume final (2,000 L).

3-C. Considere uma solução aquosa com 37,0% ($\pm 0,5$)% m/m de HCl e com uma massa específica de 1,18 ($\pm 0,01$) g/mL. Para

se transferir 0,050 0 mol de HCl necessitam-se de 4,18 mL de solução. Se a incerteza que pode ser tolerada em 0,0500 mol é $\pm 2\%$, de quanto pode ser a incerteza absoluta em 4,18 mL? (*Cuidado:* Neste problema você tem de trabalhar ao contrário. Deverá calcular normalmente a incerteza em um mol de HCl a partir da incerteza no volume:

$$\frac{\text{número de mols de HCl}}{\text{g de HCl}} = \frac{\text{mL de solução} \times \frac{\text{g de solução}}{\text{mL de solução}} \times \frac{\text{g de HCl}}{\text{g de solução}}}{\text{número de mols de HCl}}$$

Mas, neste caso, conhecemos a incerteza no número de mols do HCl (2%), e precisamos encontrar qual a incerteza no volume da solução que conduz à incerteza de 2%. O cálculo aritmético tem a forma $a = b \times c \times d$, para a qual $\%e_a^2 = \%e_b^2 + \%e_c^2 + \%e_d^2$. Se conhecemos $\%e_a$, $\%e_c$ e $\%e_d$, podemos encontrar $\%e_b$ pela subtração: $\%e_b^2 = \%e_a^2 - \%e_c^2 - \%e_d^2$.)

3-D. Calcule a massa molecular, e a sua respectiva incerteza-padrão, do NH_3 . Qual é a incerteza relativa percentual na massa molecular?

Problemas

Algarismos Significativos

3-1. Quantos algarismos significativos existem em cada um dos seguintes números?

- (a) 1,903 0
- (b) 0,039 10
- (c) $1,40 \times 10^4$

3-2. Arredonde cada número como se indica:

- (a) 1,236 7 para 4 algarismos significativos
- (b) 1,238 4 para 4 algarismos significativos
- (c) 1,135 2 para 3 algarismos significativos
- (d) 2,051 para 2 algarismos significativos
- (e) 2,005 0 para 3 algarismos significativos

3-3. Arredonde cada número para três algarismos significativos:

- (a) 0,216 74
- (b) 0,216 5
- (c) 0,216 500 3

3-4. Escala Vernier. A figura a seguir mostra a escala encontrada em alguns instrumentos, como, por exemplo, um micrômetro calibrado, que é utilizado para medições precisas das dimensões de objetos. A escala inferior se move ao longo da escala superior, sendo usada para a interpolação de valores entre as marcações na escala superior. Em (a), a leitura (no zero à esquerda da escala inferior) está entre 1,4 e 1,5 na escala superior. Para se encontrar a leitura exata, observamos qual a marca da escala inferior que está alinhada com a marca da escala superior. Uma vez que o 6 da escala inferior está alinhado com a escala superior, a leitura correta é 1,46. Escreva as leituras corretas em (b) e em (c), e indique quantos algarismos significativos existem em cada leitura.

3-5. Escreva cada resposta com o número correto de algarismos.

- (a) $1,021 + 2,69 = 3,711$
- (b) $12,3 - 1,63 = 10,67$
- (c) $4,34 + 9,2 = 39,928$
- (d) $0,060\,2 \div (2,113 \times 10^4) = 2,849\,03 \times 10^{-6}$
- (e) $\log(4,218 \times 10^{12}) = ?$

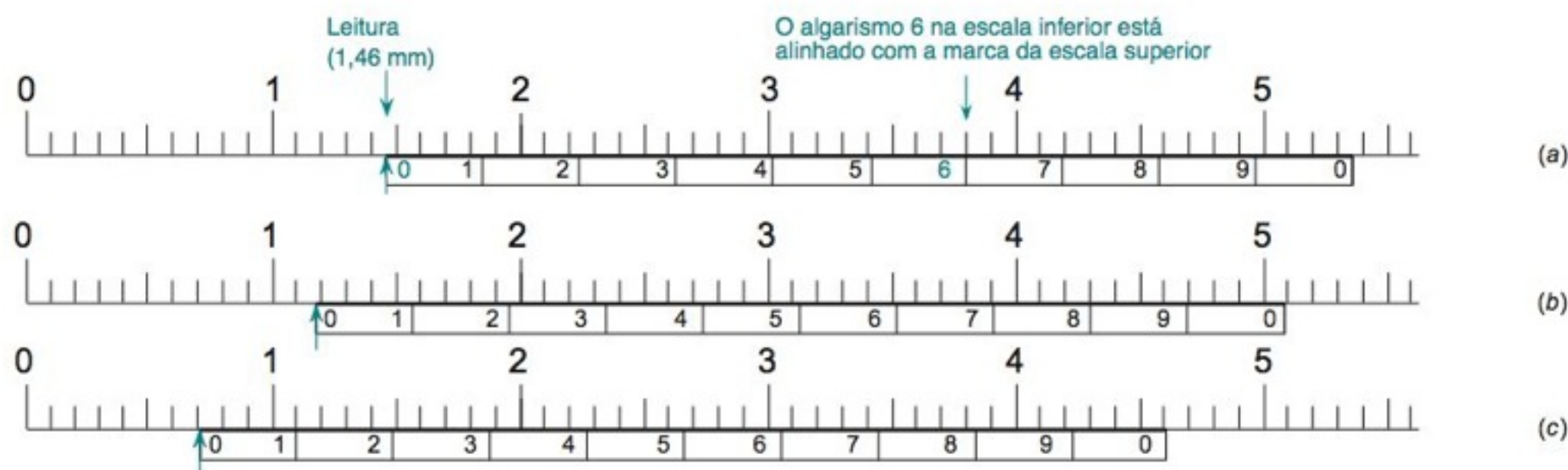


Figura utilizada no Problema 3-4.

(f) $\text{antilog}(-3,22) = ?$

(g) $10^{2,384} = ?$

3-6. Utilizando o número correto de algarismos significativos, calcule a massa fórmula de (a) BaF_2 e (b) $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$. Use a tabela periódica no início deste livro para encontrar as massas atômicas.

3-7. Escreva cada resposta com o número correto de algarismos significativos.

(a) $1,0 + 2,1 + 3,4 + 5,8 = 12,300\ 0$

(b) $106,9 - 31,4 = 75,500\ 0$

(c) $107,868 - (2,113 \times 10^2) + (5,623 \times 10^3) = 5\ 519,568$

(d) $(26,14/37,62) \times 4,38 = 3,043\ 413$

(e) $(26,14/(37,62 \times 10^8)) \times (4,38 \times 10^{-2}) = 3,043\ 413 \times 10^{-10}$

(f) $(26,14/3,38) + 4,2 = 11,933\ 7$

(g) $\log(3,98 \times 10^4) = 4,599\ 9$

(h) $10^{-6,31} = 4,897\ 79 \times 10^{-7}$

3-8. *Controlando a aparência de um gráfico em Excel.* A Figura 3-3 requer linhas de grade para a leitura do gráfico das correções para a bureta. A proposta deste exercício é dar forma a um gráfico para este ficar parecido com o da Figura 3-3. Siga o procedimento da Seção 2-11 para fazer um gráfico dos dados listados na tabela vista a seguir. No Excel 2007, insira um Gráfico do tipo Dispersão com os pontos referentes aos dados conectados por linhas retas. Remova a legenda e o título. Por meio da guia Ferramentas de Gráfico, clique em Layout, depois em Títulos dos Eixos; digite títulos para ambos os eixos. Dê um clique sobre um número qualquer na abscissa (eixo x) e vá para Ferramentas de Gráfico, selecionando Formatar. Na opção Formatar Seleção, em Opções de Eixo, escolha Mínimo = 0, Máximo = 50, Unidade Principal = 10 e Unidade Secundária = 1. Novamente, na opção Formatar Seleção, vá para Número, selecione Número e faça Casas Decimais = 0. Da mesma maneira, coloque o eixo da ordenada (eixo y) de -0,04 a +0,05, tendo como Unidade principal 0,02 e como Unidade secundária 0,01. Para exibir as linhas de grade, vá para Ferramentas de Gráfico, depois Layout e selecione Linhas de Grade. Em Linhas de Grade Horizontais Principais, selecione Linhas de Grade Principais e Secundárias. Em Linhas de Grade Verticais Principais, selecione Linhas de Grade Principais e Secundárias. Para deslocar as marcas do eixo x do meio do gráfico para baixo, dê um clique sobre um número no eixo y (e não no eixo x) e selecione Ferramentas de Gráfico, Layout e Formatar Seleção. Em Opções de Eixo, em Eixo Horizontal Cruza em:, selecione Valor do Eixo e digite -0,04. Feche a janela Formatar Eixo, e seu gráfico deve ser semelhante ao da Figura 3-3.

Para versões anteriores do Excel, selecione Tipo de Gráfico e Dispersão (XY) com pontos de dados conectados por linhas.

Dê um clique duplo sobre o eixo x e selecione a guia superior Escala. Indique Máximo = 0, Mínimo = 50, Unidade Principal = 10 e Unidade Secundária = 1. Selecione agora a guia superior Número e escolha a opção Número. Selecione, então, o número de Casas Decimais = 0. Da mesma maneira, selecione as ordenadas para variar de -0,04 a +0,05, com Unidade Principal de 0,02 e Unidade Secundária de 0,01, como mostrado na Figura 3-3. A planilha pode ser reutilizada várias vezes. Experimente mudar os limites como você desejar, clicando em OK a cada vez, até o gráfico ficar de seu agrado. Para adicionar linhas de grade, clique no gráfico e vá até o menu superior Gráfico, selecione Opções de Gráfico. Escolha a guia Linhas de Grade, selecione ambos os conjuntos de comandos Linhas de Grade Principais e Linhas de Grades Secundárias e clique em OK. No menu Opções de Gráfico, selecione a guia Legenda e retire a seleção da opção Mostrar Legenda. Para mover os números do eixo x para baixo, siga os seguintes passos: Dê um clique duplo no eixo y (não o eixo x) e selecione a guia Escala. Digite o valor -0,04 na caixa Eixo dos Valores (X) Cruza em:. Clique em OK e os rótulos do volume se moverão para abaixo do gráfico. O seu gráfico deve parecer com o da Figura 3-3.

Volume (mL)	Correção (mL)
0,03	0,00
10,04	0,04
20,03	0,02
29,98	-0,03
40,00	0,00
49,97	0,03

Tipos de Erro

3-9. Por que utilizamos aspas na palavra *real* na sentença de que a exatidão se refere a quão próximo um valor medido está do valor “real”?

3-10. Explique a diferença entre erro sistemático e erro aleatório.

3-11. Suponha que em uma análise gravimétrica você tenha esquecido de secar o cadinho filtrante antes de coletar o precipitado. Após filtrar, você secou o produto e o cadinho juntos antes de pesá-los. A massa do produto é sempre mais alta ou sempre mais baixa? O erro na massa é um erro sistemático ou um erro aleatório?

3-12. Diga se os erros em (a)-(d) são aleatórios ou sistemáticos:

(a) Quando se usa uma pipeta de 25 mL que transfere de forma contínua $25,031 \pm 0,009$ mL.

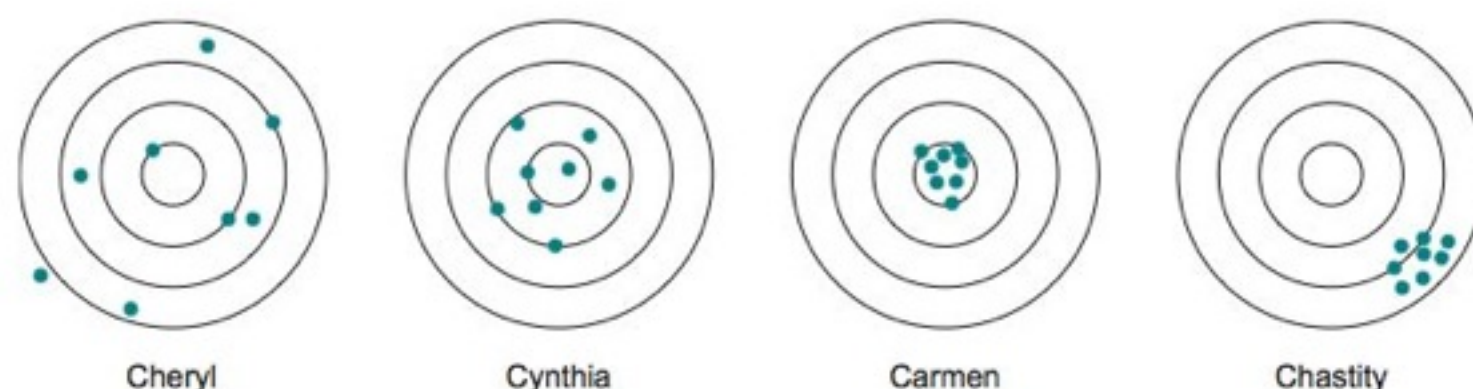


Figura utilizada no Problema 3-13.

(b) Quando se usa uma bureta de 10 mL e esta transfere habitualmente $1,98 \pm 0,01$ mL quando usada para transferir um volume de exatamente da marca 0 até 2 mL. Quando se usa esta mesma bureta e esta transfere habitualmente $2,03 \pm 0,02$ mL quando usada para transferir um volume de exatamente da marca 2 até 4 mL.

(c) Quando se transferiu um volume de água de exatamente 0,00 até 2,00 mL, através de uma bureta de 10 mL, e a massa transferida foi de 1,983 9 g. Ao se repetir esta mesma operação, a massa transferida foi de 1,9900 g.

(d) Um volume de 20,0 μ L, de uma determinada solução, foi injetado quatro vezes consecutivas em um cromatógrafo. A área do pico correspondente à solução, em unidades arbitrárias, foi: 4 383, 4 410, 4 401 e 4 390.

3-13. Cheryl, Cynthia, Carmen e Chastity praticaram tiro ao alvo em um camping das bandeirantes. A figura seguinte mostra os alvos com os respectivos resultados que elas obtiveram. Relacione cada alvo com a descrição apropriada.

- (a) exato e preciso
- (b) exato, porém não preciso
- (c) preciso, porém não exato
- (d) nem preciso e nem exato

3-14. Reescreva o número $3,123\ 56 (\pm 0,16789\%)$, com o número apropriado de algarismos, nas formas de (a) número (\pm incerteza absoluta) e (b) número (\pm incerteza relativa percentual).

Propagação da Incerteza

3-15. Calcule as incertezas absoluta e relativa percentual e escreva cada resposta com um número apropriado de algarismos significativos.

- (a) $6,2 (\pm 0,2) - 4,1 (\pm 0,1) = ?$
- (b) $9,43 (\pm 0,05) \times 0,016 (\pm 0,001) = ?$
- (c) $[6,2 (\pm 0,2) - 4,1 (\pm 0,1)] \div 9,43 (\pm 0,05) = ?$
- (d) $9,43 (\pm 0,05) \times [(6,2 (\pm 0,2) \times 10^{-3}) + [4,1 (\pm 0,1) \times 10^{-3}]] = ?$

3-16. Calcule as incertezas absoluta e relativa percentual e escreva cada resposta com um número apropriado de algarismos significativos.

- (a) $9,23 (\pm 0,03) + 4,21 (\pm 0,02) - 3,26 (\pm 0,06) = ?$
- (b) $91,3 (\pm 1,0) \times 40,3 (\pm 0,2) / 21,1 (\pm 0,2) = ?$
- (c) $[4,97 (\pm 0,05) - 1,86 (\pm 0,01)] / 21,1 (\pm 0,2) = ?$
- (d) $2,016\ 4 (\pm 0,000\ 8) + 1,233 (\pm 0,002) + 4,61 (\pm 0,01) = ?$
- (e) $2,016\ 4 (\pm 0,000\ 8) \times 10^3 + 1,233 (\pm 0,002) \times 10^2 + 4,61 (\pm 0,01) \times 10^1 = ?$
- (f) $[3,14 (\pm 0,05)]^{1/3} = ?$
- (g) $\log[3,14 (\pm 0,05)] = ?$

3-17. Verifique os seguintes cálculos:

- (a) $\sqrt{3,141\ 5 (\pm 0,001\ 1)} = 1,772\ 4_3 (\pm 0,000\ 3_1)$

- (b) $\log [3,141\ 5 (\pm 0,001\ 1)] = 0,497\ 1_4 (\pm 0,000\ 1_5)$

- (c) $\text{antilog} [3,141\ 5 (\pm 0,001\ 1)] = 1,385_2 (\pm 0,003_3) \times 10^3$

- (d) $\ln [3,141\ 5 (\pm 0,001\ 1)] = 1,144\ 7_0 (\pm 0,000\ 3_3)$

- (e) $\log [3,141\ 5 (\pm 0,001\ 1)] = 0,497\ 1_4 (\pm 0,000\ 1_5)$

- (f) $\log = \left(\frac{\sqrt{0,104 (\pm 0,006)}}{0,051\ 1 (\pm 0,000\ 9)} \right) = 0,80_0 (\pm 0,01_5)$

3-18. (a) Demonstre que a massa fórmula do NaCl é $58,443 (\pm 0,001_2)$ g/mol.

(b) Para preparar uma solução de NaCl, precisamos pesar $2,634 (\pm 0,002)$ g e dissolver a massa em um balão volumétrico cujo volume é $100,00 (\pm 0,08)$ mL. Calcule a molaridade da solução resultante, juntamente com a sua incerteza, com o número apropriado de algarismos.

3-19. Qual a massa real de água pesada ao ar, a 24°C , se a massa aparente é $1,0346 \pm 0,0002$ g? A massa específica do ar é $0,001\ 2 \pm 0,000\ 1$ g/mL e a massa específica dos pesos da balança é $8,0 \pm 0,5$ g/mL. A incerteza da massa específica da água, de acordo com a Tabela 2-7, é desprezível em comparação com a incerteza da massa específica do ar.

3-20. Doze tablets dietéticos contendo ferro foram analisados pelo procedimento gravimétrico descrito na Seção 1-4 e a massa final de Fe_2O_3 (MF 159,688) foi de $0,277_4 \pm 0,001_8$ g. Determine a massa média de Fe por tablete. (As incertezas relativas nas massas atômicas são pequenas comparadas com a incerteza relativa da massa do Fe_2O_3 . Despreze as incertezas nas massas atômicas neste problema.)

3-21. Podemos medir a concentração de uma solução de HCl pela reação com carbonato de sódio puro: $2\text{H}^+ + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Um volume de $27,35 \pm 0,04$ mL da solução de HCl foi necessário para reagir completamente com $0,9674 \pm 0,0009$ g de Na_2CO_3 (MF 105,9884 $\pm 0,0007$). Determine a molaridade da solução do HCl e sua incerteza absoluta.

3-22. O número de Avogadro pode ser calculado a partir das seguintes propriedades medidas para o silício cristalino puro:⁴ (1) a massa atômica do elemento (obtida a partir da massa e da abundância de cada isótopo), (2) a massa específica do cristal, (3) o tamanho da célula unitária (a menor unidade estrutural que se repete em um cristal), e (4) o número de átomos na célula unitária. A massa atômica do silício é $m_{\text{Si}} = 28,085\ 384\ 2 (35)$ g/mol, onde 35 é a incerteza (desvio-padrão) nos dois últimos algarismos. A massa específica é $\rho = 2,3290319 (18)$ g/cm³, o tamanho da célula unitária cúbica, com 8 átomos por célula unitária, é $c_0 = 5,43102036 (33) \times 10^{-8}$ cm. O número de Avogadro é calculado a partir da seguinte equação:

$$N_A = \frac{m_{\text{Si}}}{(\rho c_0^3)/8}$$

A partir das propriedades medidas e das suas incertezas (desvios-padrão), calcule o número de Avogadro e a sua incerteza. Para calcular a incerteza de c_0^3 , use a função $y = x^a$ da Tabela 3-1.

3-23. Escreva a massa molecular (\pm incerteza) do $C_9H_9O_6N_3$ com o número correto de algarismos significativos.

3-24. Estimativa da Incerteza nas Determinações de CO_2 de Keeling. O manômetro do Boxe 3-2 tem as seguintes incertezas fundamentais:

Volume do recipiente grande: $5,013\ 8_2 \pm 0,000\ 5\ L$

Volume do recipiente pequeno: $3,793\ 0 \pm 0,000\ 9\ mL$

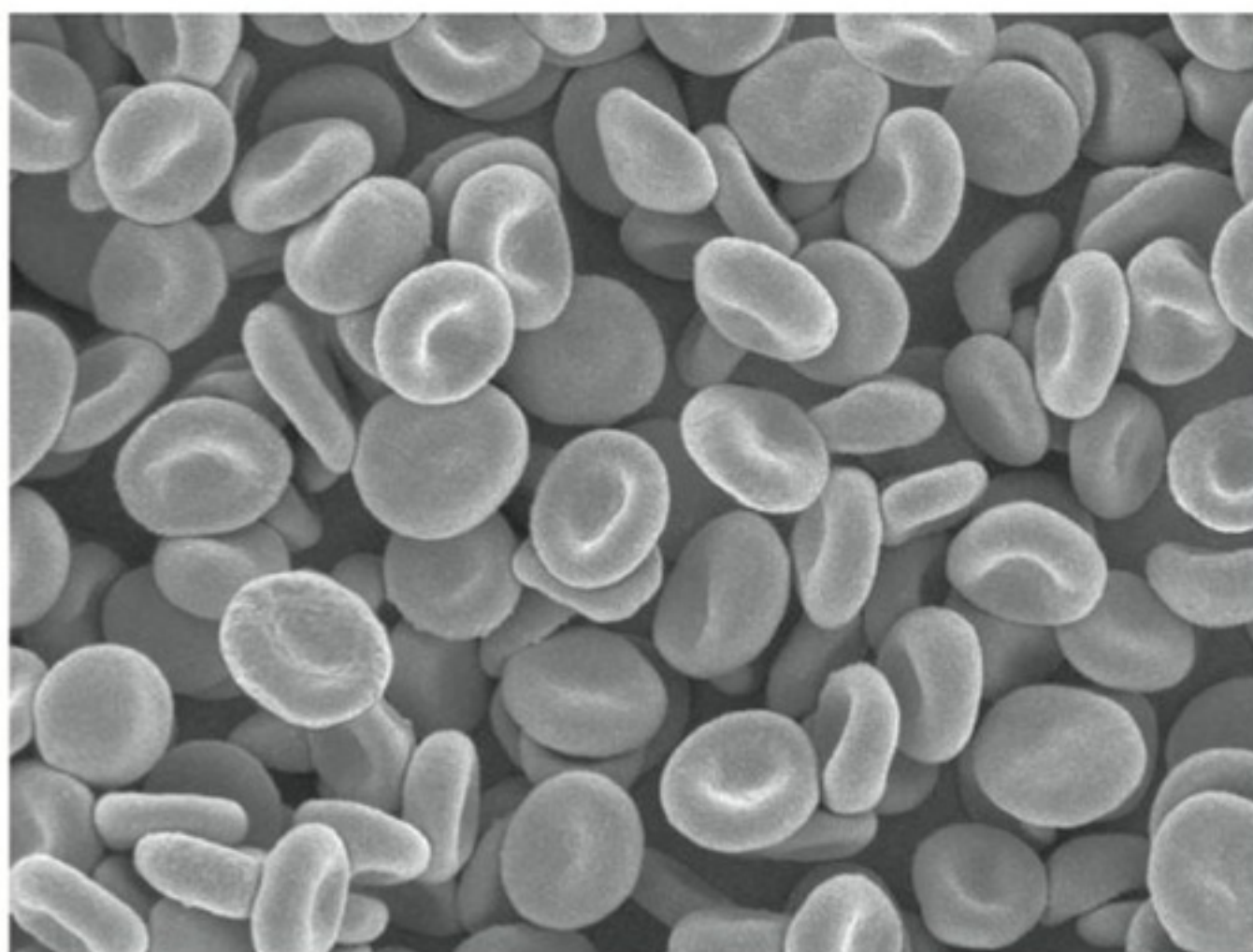
Pressão: $\pm 0,03\ mmHg$ em $\sim 400\ mmHg$

Temperatura: $\pm 0,03\ K$ em $\sim 300\ K$

Qual dos fatores acima apresenta a maior incerteza relativa percentual? Caso uma incerteza seja suficientemente maior do que as outras, então a incerteza na determinação do CO_2 é governada por esse fator. Considerando apenas o fator de incerteza mais importante, estime a incerteza em 400 ppm de CO_2 no ar.

A CONTAGEM DAS MINHAS HEMÁCIAS ESTÁ ALTA HOJE?

Células vermelhas do sangue, também chamadas eritrócitos, transportam oxigênio ligado à proteína hemoglobina. [Susumu Nishinaga/Photo Researchers.]



Todas as medidas possuem um erro experimental – portanto é impossível se ter certeza absoluta de um resultado. Apesar disso, estamos sempre procurando respostas para questões como “A contagem das minhas hemácias está mais alta hoje do que o normal?” Se a contagem feita hoje for duas vezes maior do que a habitual, provavelmente ela está maior do que o normal. Mas e se a contagem “maior” não estiver excessivamente acima da contagem “normal”?

Contagem em dias “normais”	Contagem de hoje
5,1	$5,6 \times 10^6$ células/ μL
5,3	
4,8	
5,4	
5,2	
Média = 5,16	

O número 5,6 é maior do que os cinco valores normais, mas a variação aleatória nos valores normais pode nos levar a esperar que 5,6 seja observado em vários dias “normais”.

Você aprenderá na Seção 4.3 que existe apenas uma possibilidade aleatória de 1,3% de se observar um valor afastado da média como 5,6 em um dia “normal”. É você quem deve ainda decidir o que fazer com essa informação.

Dizemos que a variação dos dados experimentais está *distribuída normalmente* quando a repetição das medidas exibe uma distribuição em forma de sino, mostrada na Figura 4-1. Neste caso, a probabilidade de que o valor de uma medida esteja acima ou abaixo da média é a mesma. A probabilidade de se observar qualquer valor diminui quando a distância desse valor aumenta em relação à média.

Medidas experimentais sempre trazem consigo alguma variação, de modo que nenhuma conclusão pode ser tirada com certeza absoluta. A estatística fornece ferramentas que possibilitam chegar a conclusões que possuam uma grande probabilidade de estarem corretas, assim como de rejeitar conclusões que sejam improváveis.¹

4-1 A Distribuição Gaussiana

Se um experimento é repetido várias vezes e se os erros são puramente aleatórios, então os resultados tendem a se agrupar simetricamente em torno de um valor médio (Figura 4-1).

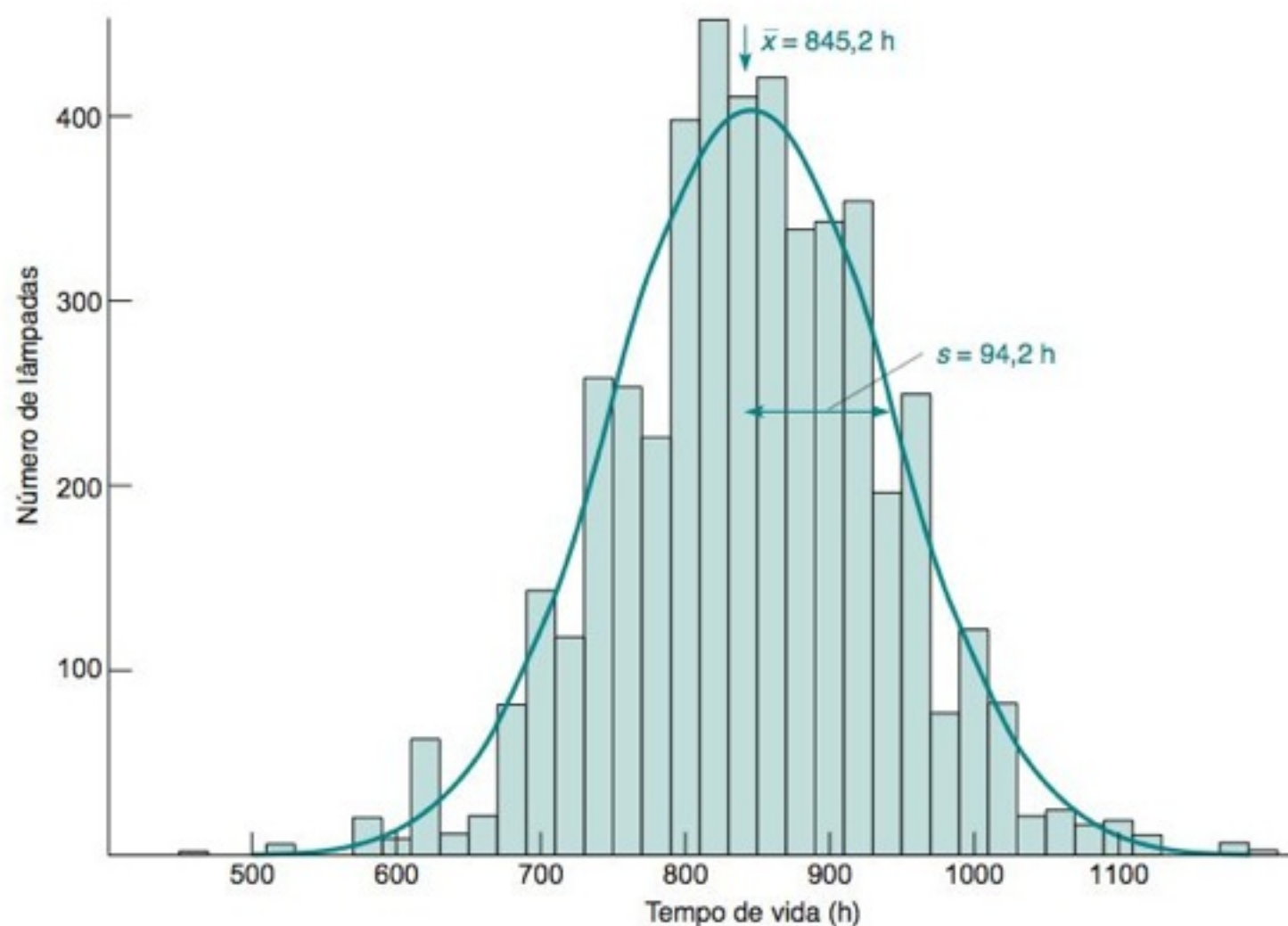


FIGURA 4-1 Gráfico de barras e curva gaussiana descrevendo o tempo de vida de um conjunto hipotético de lâmpadas incandescentes. A curva suave possui a mesma média aritmética, o mesmo desvio-padrão e a mesma área que o gráfico de barras. Entretanto, qualquer grupo finito de dados será diferente da curva em forma de sino. Quanto mais medidas forem feitas, mais os resultados estarão próximos da curva suave.

Quanto mais vezes o experimento for repetido, mais os resultados se aproximam de uma curva suave ideal, chamada **distribuição gaussiana**. Em geral, não podemos fazer muitas medidas em um experimento de laboratório. O mais provável é que um experimento seja repetido de 3 a 5 vezes, em vez de 2000 vezes. Entretanto, podemos estimar os parâmetros estatísticos que descrevem um conjunto grande de resultados a partir de um conjunto de resultados menor. Ou seja, podemos fazer estimativas do comportamento estatístico a partir de um pequeno número de medidas.

Valor Médio e Desvio-Padrão

No caso hipotético da Figura 4-1, uma fábrica testou o tempo de vida de 4 768 lâmpadas elétricas. O gráfico de barras mostra o número de lâmpadas com um tempo de vida em cada intervalo de 20 horas. Os tempos de vida se aproximam de uma distribuição gaussiana porque as variações nos componentes das lâmpadas, como, por exemplo, a espessura dos filamentos ou a qualidade das conexões, são aleatórias. A curva suave é a distribuição gaussiana que melhor se ajusta aos dados. Qualquer conjunto finito de dados será ligeiramente diferente da curva gaussiana.

O tempo de vida das lâmpadas e a curva gaussiana correspondente são caracterizados por dois parâmetros. A **média aritmética**, \bar{x} – também chamada simplesmente de **média** –, é a soma dos valores medidos dividida por n , o número de medidas:

$$\text{Média:} \quad \bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} \quad (4-1)$$

onde x_i é o tempo de vida de uma lâmpada individual. A letra grega maiúscula sigma, Σ , significa o somatório: $\Sigma_i x_i = x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n$. Na Figura 4-1, o valor médio é 845,2 h.

O **desvio-padrão**, s , mede como os dados estão agrupados em torno da média. *Quanto menor for o desvio-padrão, mais próximo os dados estão agrupados em torno da média* (Figura 4-2).

$$\text{Desvio-padrão:} \quad s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4-2)$$

Na Figura 4-1, $s = 94,2$ h. Um conjunto de lâmpadas elétricas tendo um pequeno desvio-padrão no tempo de vida é fabricado mais uniformemente do que um conjunto que tem um grande desvio-padrão.

Para um conjunto *infinito* de dados, a média é indicada pela letra grega minúscula mi, μ (a média de população), e o desvio-padrão é escrito com a letra grega minúscula sigma, σ (o desvio-padrão da população). Nunca podemos medir μ e σ , porém os valores de \bar{x} e s aproximam-se de μ e σ com o aumento do número de medidas.

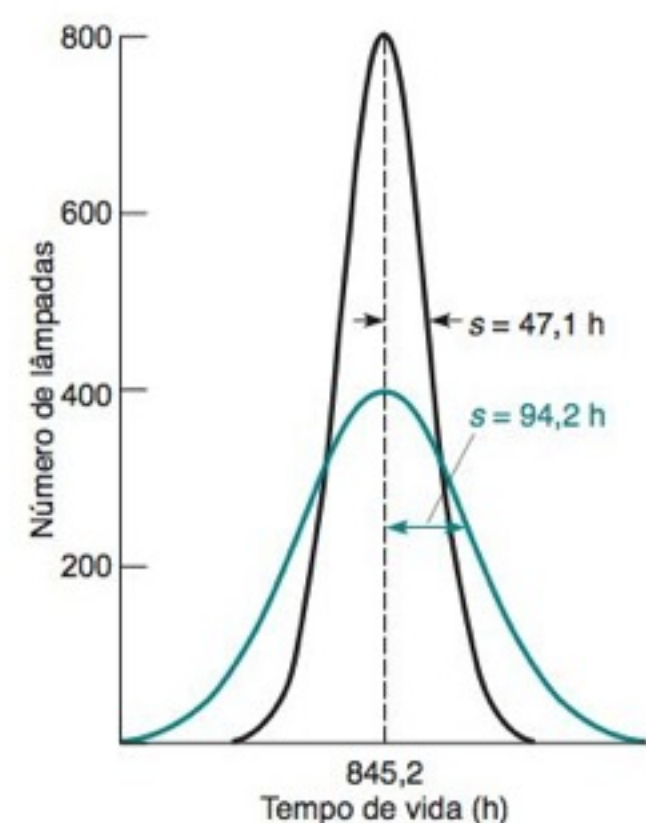


FIGURA 4-2 Curvas gaussianas para dois grupos de lâmpadas, uma tendo a metade do desvio-padrão da outra. O número de lâmpadas descrito por curva é o mesmo.

A média se localiza no centro da distribuição. O desvio-padrão indica a largura da distribuição.

Um experimento que produz um pequeno desvio-padrão é mais *preciso* do que um que produz um grande desvio-padrão. Maior precisão não implica necessariamente maior *exatidão*, que indica a proximidade em relação ao valor "real".

Quando o número de medidas aumenta, \bar{x} aproxima-se de μ , se não houver erro sistemático.

Coeficiente de variação = $100 \times s/\bar{x}$

Aprenda a usar a função desvio-padrão na sua calculadora e observe que o resultado neste caso é $s = 30,269\ 6\dots$

	A	B
1		821
2		783
3		834
4		855
5	Média =	823,25
6	Desv-pad =	30,27
7	B5 = MÉDIA(B1:B4)	
8	B6 = DESVPAD(B1:B4)	

Não faça arredondamentos durante um cálculo. Mantenha todos os algarismos extras em sua calculadora.

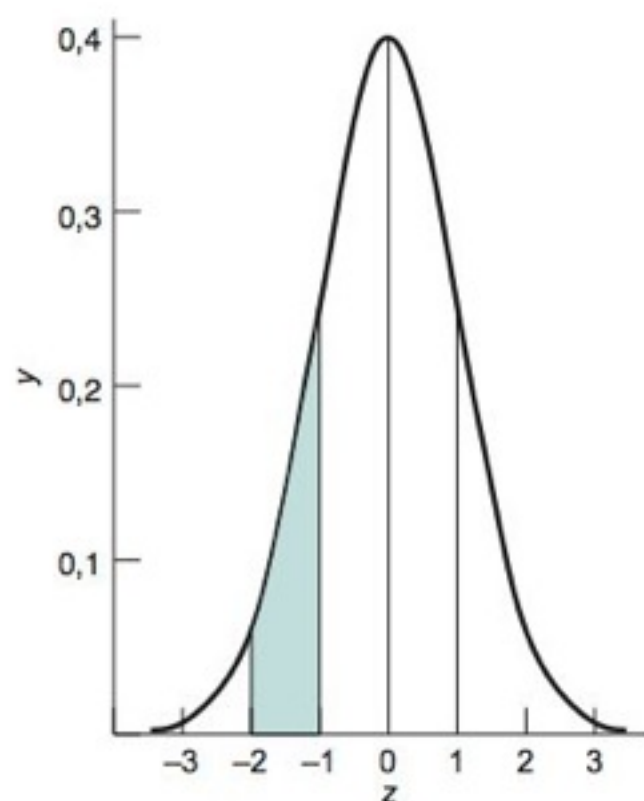


FIGURA 4-3 Uma curva gaussiana na qual $\mu = 0$ e $\sigma = 1$. Uma curva gaussiana cuja área é unitária é denominada curva normal de erro. Nesse caso, a abscissa $z = (x - \mu)/\sigma$ é a distância em relação à média, medida em unidades de desvio-padrão. Quando $z = 2$, estamos dois desvios-padrão afastados da média.

Os **graus de liberdade** do sistema são dados por $n - 1$ na Equação 4-2. O quadrado do desvio-padrão é chamado de **variância**. O desvio-padrão é expresso como uma porcentagem do valor médio ($= 100 \times s/\bar{x}$), sendo chamado de *desvio-padrão relativo* ou *coeficiente de variação*.

EXEMPLO Média e Desvio-Padrão

Suponha que são efetuadas quatro medidas: 821, 783, 834 e 855. Calcule a média aritmética, o desvio-padrão e o coeficiente de variação.

Solução: A média aritmética é

$$\bar{x} = \frac{821 + 783 + 834 + 855}{4} = 823,2$$

Para evitar o acúmulo de erros de arredondamento, conserve mais um algarismo do que os que estavam presentes nos dados originais. O desvio-padrão é

$$s = \sqrt{\frac{(821 - 823,2)^2 + (783 - 823,2)^2 + (834 - 823,2)^2 + (855 - 823,2)^2}{(4 - 1)}} = 30,3$$

A média e o desvio-padrão devem terminar, ambos, na *mesma casa decimal*. Para $\bar{x} = 823,2$, escrevemos $s = 30,3$. O coeficiente de variação é a incerteza percentual relativa:

$$\text{Coeficiente de variação} = 100 \times \frac{s}{\bar{x}} = 100 \times \frac{30,3}{823,2} = 3,7\%$$

Pergunte a Você Mesmo Se cada um dos quatro números, 821, 783, 834 e 855 no exemplo fosse dividido por 2, como a média, o desvio-padrão e o coeficiente de variação seriam afetados? (**Resposta:** \bar{x} e s serão divididos por 2, mas o coeficiente de variação permanecerá o mesmo.)

As planilhas têm funções pré-programadas para o cálculo da média e do desvio-padrão. Na planilha ao lado, os dados experimentais são introduzidos nas células B1 até B4. A média aritmética na célula B5 é calculada com a declaração “= MÉDIA(B1:B4)”. B1:B4 significa as células B1, B2, B3 e B4. O desvio-padrão na célula B6 é calculado por meio de “= DESVPAD(B1:B4)”.

Para facilitar a leitura, as células B5 e B6 foram programadas para mostrar duas casas decimais. Uma linha em negrito foi colocada abaixo da célula B4 no Excel 2007 marcando a célula, depois indo para Início, Fonte e selecionando o ícone Borda. Nas versões anteriores do Excel, marque a célula B4, vá para Formatar, Células e selecione Borda.

Algarismos Significativos na Média e no Desvio-Padrão

Normalmente expressamos resultados experimentais na forma $\bar{x} \pm s(n = _)$, onde n é o número de dados experimentais. É razoável escrever os resultados do exemplo anterior como 823 ± 30 ($n = 4$) ou ainda $8,2 (\pm 0,3) \times 10^2$ ($n = 4$) para indicar que a média tem apenas dois algarismos significativos. As expressões 823 ± 30 e $8,2 (\pm 0,3) \times 10^2$ não são adequadas para cálculos que continuam prosseguindo, onde \bar{x} e s são resultados intermediários. Nos cálculos seguintes, retemos um ou mais algarismos não significativos para evitar erros de arredondamento em trabalhos posteriores. Não se assuste quando encontrar respostas do tipo $823,2 \pm 30,3$ nos problemas existentes neste livro.

Desvio-padrão e Probabilidade

A fórmula para uma curva gaussiana é

Curva gaussiana

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(x - \mu)^2 / 2\sigma^2} \quad (4-3)$$

onde $e (= 2,718\ 28\dots)$ é a base do logaritmo natural. Para um número finito de dados, aproximamos μ por \bar{x} e σ por s . Um gráfico da Equação 4-3 pode ser visto na Figura 4-3, onde

TABELA 4-1 Ordenada e área para a curva normal de erro (gaussiana), $y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$

$ z ^a$	y	Área ^b	$ z $	y	Área	$ z $	y	Área
0,0	0,398 9	0,000 0	1,4	0,149 7	0,419 2	2,8	0,007 9	0,497 4
0,1	0,397 0	0,037 8	1,5	0,129 5	0,433 2	2,9	0,006 0	0,498 1
0,2	0,391 0	0,079 3	1,6	0,110 9	0,445 2	3,0	0,004 4	0,498 650
0,3	0,381 4	0,117 9	1,7	0,094 1	0,455 4	3,1	0,003 3	0,499 032
0,4	0,368 3	0,155 4	1,8	0,079 0	0,464 1	3,2	0,002 4	0,499 313
0,5	0,352 1	0,191 5	1,9	0,065 6	0,471 3	3,3	0,001 7	0,499 517
0,6	0,333 2	0,225 8	2,0	0,054 0	0,477 3	3,4	0,001 2	0,499 663
0,7	0,312 3	0,258 0	2,1	0,044 0	0,482 1	3,5	0,000 9	0,499 767
0,8	0,289 7	0,288 1	2,2	0,035 5	0,486 1	3,6	0,000 6	0,499 841
0,9	0,266 1	0,315 9	2,3	0,028 3	0,489 3	3,7	0,000 4	0,499 904
1,0	0,242 0	0,341 3	2,4	0,022 4	0,491 8	3,8	0,000 3	0,499 928
1,1	0,217 9	0,364 3	2,5	0,017 5	0,493 8	3,9	0,000 2	0,499 952
1,2	0,194 2	0,384 9	2,6	0,013 6	0,495 3	4,0	0,000 1	0,499 968
1,3	0,171 4	0,403 2	2,7	0,010 4	0,496 5	∞	0	0,5

a. $z = (x - \mu)/\sigma$.

b. A área se refere à região entre $z = 0$ e $z =$ o valor na tabela. Assim, a área de $z = 0$ a $z = 1,4$ é 0,419 2.

A área de $z = -0,7$ a $z = 0$ é a mesma que de $z = 0$ a $z = 0,7$. A área de $z = -0,5$ a $z = +0,3$ é

$(0,191 5 + 0,117 9) = 0,309 4$. A área total entre $z = -\infty$ e $z = +\infty$ é unitária.

os valores $\sigma = 1$ e $\mu = 0$ são usados para simplificar. O valor máximo de y é em $x = \mu$ e a curva é simétrica em torno de $x = \mu$.

É vantajoso expressar os desvios do valor médio em múltiplos, z , do desvio-padrão. Ou seja, transformamos x em z , de acordo com

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \approx \frac{x - \bar{x}}{s} \quad (4-4)$$

A probabilidade de se medir z em um certo intervalo é igual à área deste intervalo. Por exemplo, a probabilidade de se observar z entre -2 e -1 é 0,136. Esta probabilidade corresponde à área sombreada na Figura 4-3. A área sob cada parte da curva gaussiana é dada na Tabela 4-1. Como a soma das probabilidades de todas as medidas tem que ser igual a 1, a área sob toda a curva de $z = -\infty$ a $z = +\infty$ tem que ser unitária. O número $1/(\sigma\sqrt{2\pi})$ na Equação 4-3 é denominado *fator de normalização*. Ele garante que a área sob a curva inteira seja unitária. Uma curva gaussiana com área unitária é denominada *curva normal de erro*.

Quando $z = +1$, x está um desvio-padrão acima da média. Quando $z = -2$, x está dois desvios-padrão abaixo da média.

EXEMPLO Área sob uma Curva Gaussiana

Admita que o fabricante das lâmpadas na Figura 4-1 ofereça a troca grátis de qualquer lâmpada que tenha queimado em menos de 600 h. Se ele planeja vender um milhão de lâmpadas, quantas lâmpadas extras devem estar disponíveis para troca?

Solução Precisamos expressar o intervalo desejado em múltiplos do desvio-padrão e então encontrar a área do intervalo na Tabela 4-1. Como $\bar{x} = 845,2$ e $s = 94,2$, então $z = (600 - 845,2)/94,2 = -2,60$. A área sob a curva entre o valor médio e $z = -2,60$ é, de acordo com a Tabela 4-1, 0,495 3. A área total de $-\infty$ até o valor médio é 0,500 0, de modo que a área de $-\infty$ a $-2,60$ tem que ser $0,500 0 - 0,495 3 = 0,004 7$. A área à esquerda de 600 horas na Figura 4-1 é somente 0,47% da área total sob a curva. Prevê-se que somente 0,47% das lâmpadas falharão em menos de 600 horas. Se o fabricante vende 1 milhão de lâmpadas por ano, ele deve fabricar 4 700 lâmpadas a mais para atender aos pedidos de troca.

Pergunte a Você Mesmo Se o fabricante substituísse as lâmpadas que queimassem em menos de 620 h, quantas lâmpadas a mais ele deveria fabricar (**Resposta:** $z \approx -2,4$, área $\approx 0,008 2 = 8 200$ lâmpadas)

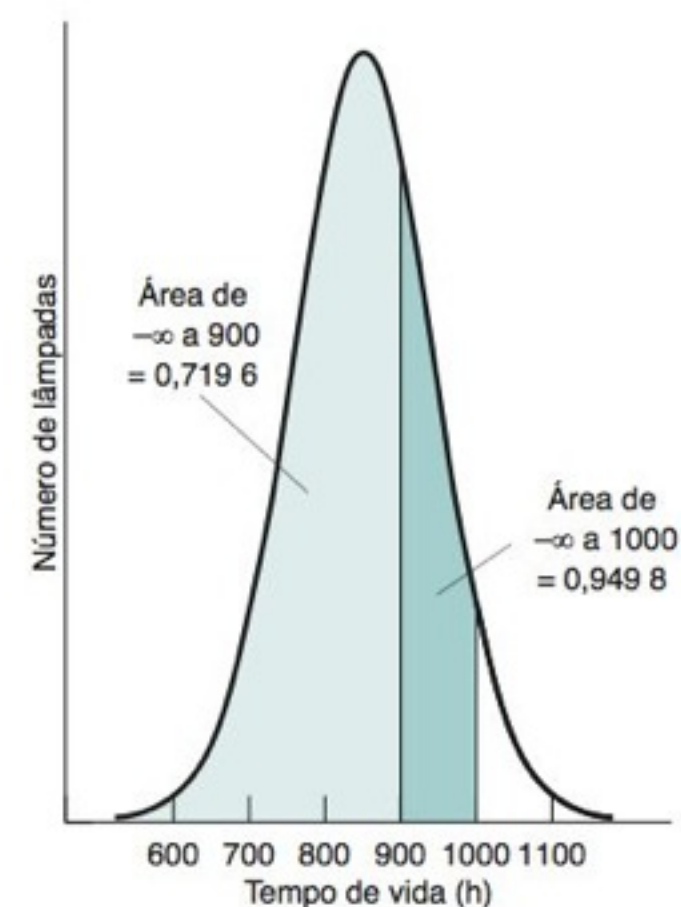


FIGURA 4-4 Utilização da curva gaussiana para determinar a fração de lâmpadas com tempo de vida entre 900 e 1 000 h. Determinamos a área entre $-\infty$ e 1 000 h e subtraímos da área entre $-\infty$ e 900 h.

EXEMPLO Usando uma Planilha Eletrônica para Determinar a Área sob uma Curva Gaussiana

Que fração de lâmpadas é esperada ter uma vida útil entre 900 e 1 000 h?

Solução Devemos encontrar a fração da área da curva gaussiana compreendida entre $x = 900$ e $x = 1\,000$ h. A função DIST.NORM no Excel dá a área de uma curva de $-\infty$ a um determinado ponto x . Descrevemos a seguir a estratégia a ser usada: Encontramos a área de $-\infty$ a 900 h, que é a área sombreada à esquerda de 900 h na Figura 4-4. Então, determinamos a área de $-\infty$ a 1 000 h, que é a área sombreada à esquerda de 1 000 h na Figura 4-4. A diferença entre as duas áreas é a área de 900 até 1 000 h:

$$\text{Área de 900 a 1 000} = (\text{área de } -\infty \text{ a 1 000}) - (\text{área de } -\infty \text{ a 900})$$

Em uma planilha eletrônica, entre com a média na célula A2 e com o desvio-padrão na célula B2. Para determinar a área sob uma curva gaussiana de $-\infty$ a 900 h na célula C4, marque a célula C4 e, no Excel 2007, vá para Fórmulas, Inserir Função. Nas versões anteriores do Excel, vá para o menu de Inserir e escolha Função. Na janela que aparece, selecione funções estatísticas e localize DIST.NORM na lista. Dê um clique duplo em DIST.NORM e vai aparecer outra janela perguntando pelos quatro valores que serão usados por DIST.NORM. (Se você clicar em Ajuda, encontrará uma explicação resumida de como usar DIST.NORM.)

	A	B	C
1	Média =	Desv-pad =	
2	845,2	94,2	
3			
4	Área de $-\infty$ até 900 =		0,7196
5	Área de $-\infty$ até 1 000 =		0,9498
6	Área de 900 até 1 000		0,2302
7			
8	DIST.NORM(900,\$A\$2,\$B\$2,VERDADEIRO)		
9	C5 = DIST.NORM(1000,\$A\$2,\$B\$2,VERDADEIRO)		
10	C6 = C5-C4		

Os valores que são dados para a função DIST.NORM(x , média, desvio-padrão, cumulativo) são denominados *argumentos* da função. O primeiro argumento é x , que é 900. O segundo argumento é a média, 845,2. Você pode entrar com 845,2 para a média ou entrar A2, que é a célula que contém o valor 845,2. Digitaremos \$A\$2 para movermos a entrada para outras células mantendo ainda a referência para a célula A2. O terceiro argumento é o desvio-padrão, para o qual digitamos \$B\$2. O último argumento é chamado “cumulativo”. Quando o seu valor é VERDADEIRO, DIST.NORM fornece a área sob a curva gaussiana. Quando cumulativo é FALSO, DIST.NORM fornece a ordenada (o valor de y) da curva gaussiana. Como desejamos a área, entramos com VERDADEIRO. A fórmula “= DIST.NORM(900,\$A\$2,\$B\$2,VERDADEIRO)” na célula C4, retorna 0,719 6. Esta é a área sob a curva gaussiana de $-\infty$ a 900 h. Para obter a área de $-\infty$ a 1 000 h, escrevemos “= DIST.NORM(1000,\$A\$2,\$B\$2,VERDADEIRO)” na célula C5. O valor fornecido pelo computador é 0,949 8. Então, subtraímos as áreas (C5 – C4) obtendo 0,230 2, a área de 900 a 1 000. Isto é, 23,02% da área fica na região entre 900 e 1 000 h. Consequentemente, esperamos que 23,0% das lâmpadas tenham um tempo de vida entre 900 e 1 000 h.

Pergunte a Você Mesmo Encontre a área entre 800 e 1 000 h. (**Resposta:** 0,634 2)

Intervalo	Percentagem de medidas
$\mu \pm 1\sigma$	68,3
$\mu \pm 2\sigma$	95,5
$\mu \pm 3\sigma$	99,7

O desvio-padrão mede a largura da curva gaussiana. Quanto maior for o valor de σ , mais larga será a curva. Em qualquer curva gaussiana, 68,3% da área estão no intervalo de $\mu - 1\sigma$ a $\mu + 1\sigma$, ou seja, mais de dois terços das medidas estão previstas situarem-se dentro de um desvio-padrão da média. Também, 95,5% da área situam-se entre $\mu \pm 2\sigma$, e 99,7% da área estão dentro de $\mu \pm 3\sigma$. Vamos considerar que duas técnicas diferentes são usadas para determinar a porcentagem de enxofre em uma amostra de carvão: o método A apresenta um desvio-padrão de 0,4% e o método B possui um desvio-padrão de 1,1%. Esses resultados indicam que aproximadamente dois terços das medidas feitas pelo método A devem estar dentro de 0,4% da média. Para o método B, dois terços estarão dentro de 1,1% da média.

Desvio-Padrão da Média

Para determinar a vida média de um grande número de lâmpadas, poderíamos escolher uma delas de cada vez e determinar sua vida útil. Como alternativa, poderíamos escolher, digamos, quatro lâmpadas de cada vez, determinar a vida de cada uma delas e calcular a

média das quatro. Repetimos esse mesmo processo várias vezes e calculamos uma média μ e um desvio-padrão que denominamos σ_4 porque ele é baseado em conjuntos de quatro lâmpadas. A média de muitos conjuntos de quatro lâmpadas é igual a média da população. Entretanto, o desvio-padrão da média de conjuntos de quatro lâmpadas é menor do que o desvio-padrão da população, σ . A relação é $\sigma_4 = \sigma/\sqrt{4}$. Chamamos σ_4 de **desvio-padrão da média** dos conjuntos de quatro amostras. Em geral, o desvio-padrão da média de um conjunto de n amostras é

$$\text{Desvio-padrão da média de conjuntos de } n \text{ valores: } \sigma_n = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (4-5)$$

Quanto mais vezes medimos uma determinada quantidade, mais confiança teremos de que o valor médio das medidas está próximo da média da população. De fato, a incerteza decresce na proporção de $1/\sqrt{n}$, onde n é o número de medidas. Podemos diminuir a incerteza da média por um fator de 2 ($=\sqrt{4}$) fazendo 4 vezes mais medidas e por um fator de 10 ($=\sqrt{100}$) fazendo 100 vezes mais medidas.

Os instrumentos com aquisição rápida de dados permitem fazer, em média, mais experimentos em um curto intervalo de tempo para melhorar a precisão.

4-2 Intervalos de Confiança

O **teste t de Student** é uma ferramenta estatística utilizada frequentemente para expressar intervalos de confiança e para a comparação de resultados de experimentos diferentes. É uma ferramenta que pode ser utilizada para calcular a probabilidade de que sua contagem de hemácias será encontrada em um certo intervalo nos dias “normais”.

“Student” foi o pseudônimo de W.S. Gosset, cujo empregador, a Cervejaria Guinness da Irlanda, restringiu as publicações por uma questão de direito de propriedade intelectual. Devido à importância do trabalho de Gosset, ele teve permissão para publicá-lo (*Biometrika* 1908, 6, 1), mas sob um nome fictício.

Cálculo de Intervalos de Confiança

A partir de um número limitado de medidas (n), não podemos encontrar a média real de uma população, μ , ou o desvio-padrão verdadeiro, σ . O que podemos determinar são \bar{x} e s , a média e o desvio-padrão das amostras. O **intervalo de confiança** é calculado pela equação

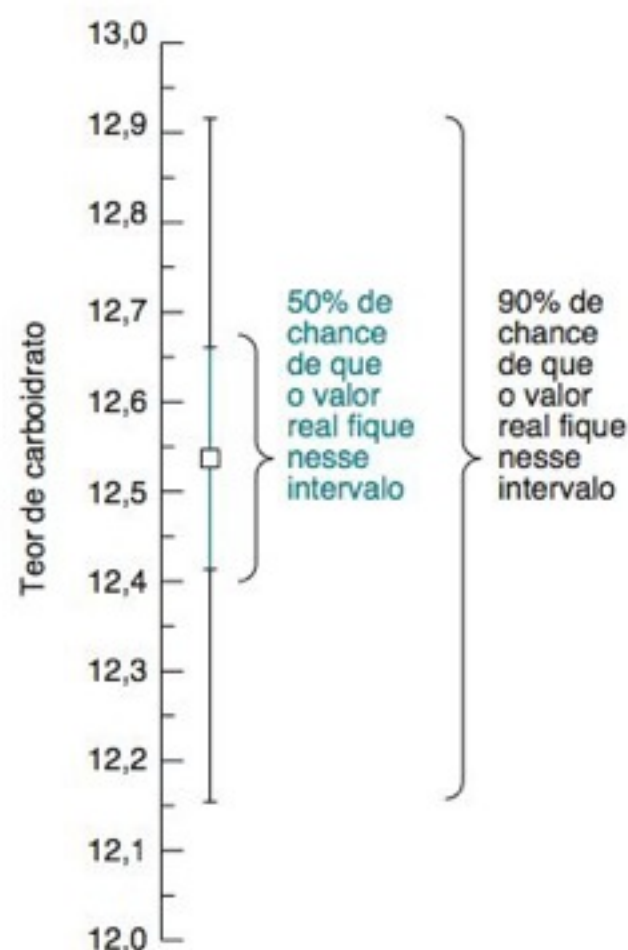
$$\text{Intervalo de confiança} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (4-6)$$

TABELA 4-2 Valores do teste t de Student

Graus de liberdade	Nível de confiança (%)						
	50	90	95	98	99	99,5	99,9
1	1,000	6,314	12,706	31,821	63,656	127,321	636,578
2	0,816	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	31,598
3	0,765	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	12,924
4	0,741	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	8,610
5	0,727	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	6,869
6	0,718	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,959
7	0,711	1,895	2,365	2,998	3,500	4,029	5,408
8	0,706	1,860	2,306	2,896	3,355	3,832	5,041
9	0,703	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,781
10	0,700	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,587
15	0,691	1,753	2,131	2,602	2,947	3,252	4,073
20	0,687	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,850
25	0,684	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,725
30	0,683	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,646
40	0,681	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,551
60	0,679	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,460
120	0,677	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,373
∞	0,674	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,291

Nos cálculos dos intervalos de confiança, σ pode ser substituído por s na Equação 4-6 se tivermos bastante experiência com um método em particular, ou seja, se já tivermos determinado seu desvio-padrão populacional “real”. Se σ for usado em vez de s , o valor de t a ser utilizado na Equação 4-6 é o da linha de baixo da Tabela 4-2.

Os valores de t nesta tabela se aplicam aos testes bicaudais apresentados na Figura 4-9a. O intervalo de confiança de 95% especifica as regiões contendo 2,5% da área em cada lado da curva. No caso de um teste unicaudal, usamos os valores de t listados para 90% de confiança. Cada região fora do valor de t para 90% de confiança contém 5% da área da curva.



onde t é o valor do teste t de Student, obtido da Tabela 4-2 para um nível de confiança desejado, por exemplo de 95%. O significado do intervalo de confiança é o seguinte: se repetirmos as n medidas muitas vezes para calcular a média e o desvio-padrão, o intervalo de confiança de 95% incluirá a média real da população (cujo valor desconhecemos) em 95% dos conjuntos de n medidas. Dizemos (de modo um tanto impreciso) que “nós temos 95% de confiança de que o valor real está dentro do intervalo de confiança.”

EXEMPLO Cálculo de Intervalos de Confiança

O teor de carboidratos de uma glicoproteína (uma proteína com açúcares fixados nela) foi determinado como igual a 12,6; 11,9; 13,0; 12,7 e 12,5 g de carboidratos por 100 g de proteína. Calcule os intervalos de confiança de 50% e 90% para o teor de carboidrato.

Solução Primeiro calculamos \bar{x} ($= 12,5_4$) e s ($= 0,4_0$) para as cinco medidas. Para encontrarmos o intervalo de confiança de 50%, obtemos o valor de t na Tabela 4-2 na coluna encabeçada por 50 e na linha correspondente a *quatro* graus de liberdade (graus de liberdade $= n - 1$). O valor de t é 0,741, logo, o intervalo de confiança de 50% é

$$\text{Intervalo de confiança de 50\%} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 12,5_4 \pm \frac{(0,741)(0,4_0)}{\sqrt{5}} = 12,5_4 \pm 0,1_3 \text{ g\%}$$

O intervalo de confiança de 90% é

$$\text{Intervalo de confiança de 90\%} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 12,5_4 \pm \frac{(2,132)(0,4_0)}{\sqrt{5}} = 12,5_4 \pm 0,3_8 \text{ g\%}$$

Se repetirmos o conjunto de cinco experimentos várias vezes, metade de 50% dos intervalos de confiança deve incluir a média verdadeira, μ . Nove décimos de 90% dos intervalos de confiança devem incluir a média verdadeira, μ .

Pergunte a Você Mesmo O teor de carboidrato determinado em mais de uma amostra foi 12,3% m/m. Usando seis resultados, encontre o intervalo de confiança de 90%. (**Resposta:** $12,5_0 \pm (2,015)(0,3_7)/\sqrt{6} = 12,5_0 \pm 0,3_1 \text{ \% m/m}$)

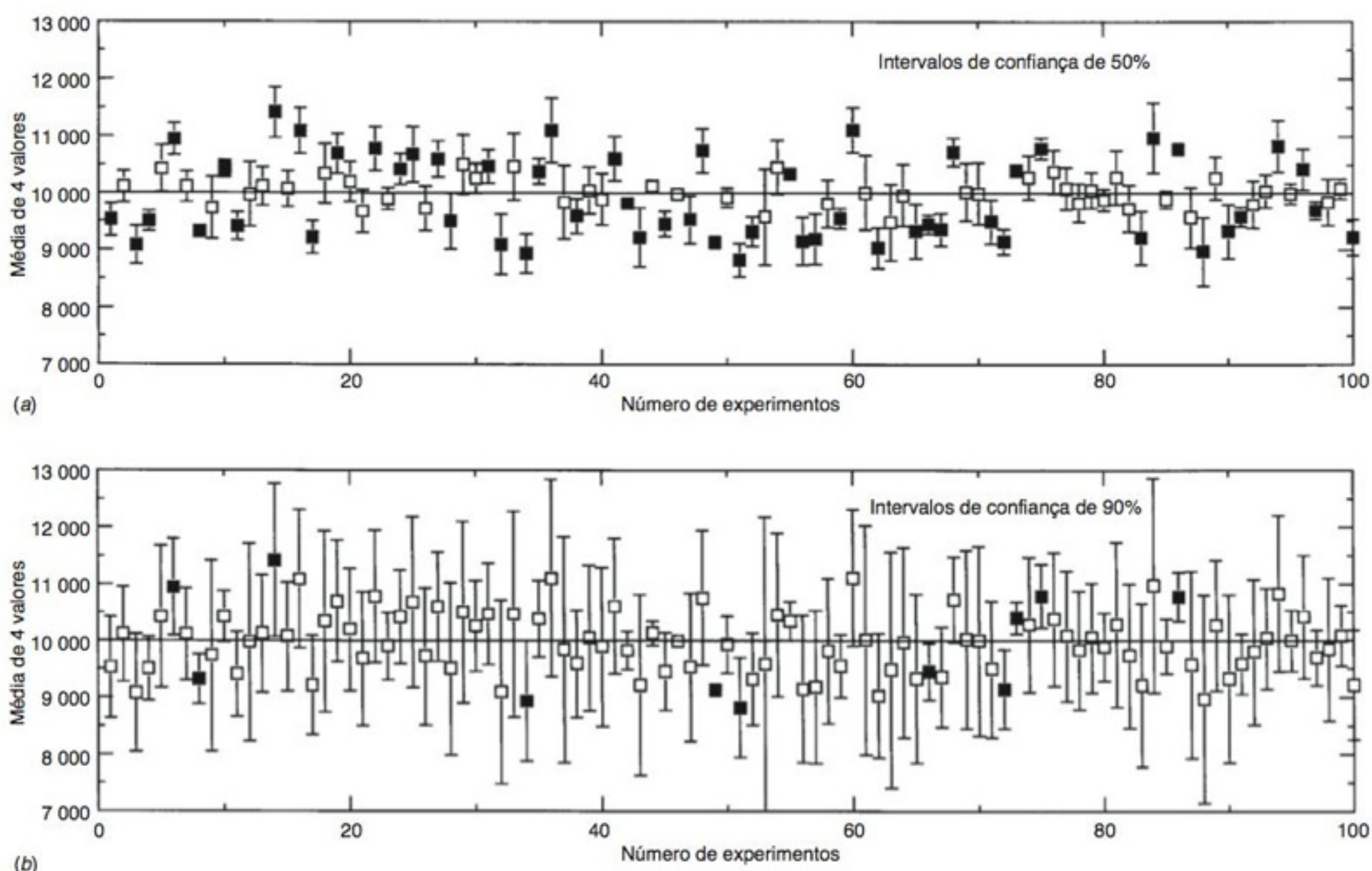


FIGURA 4-5 Intervalos de confiança de 50% e 90% para o mesmo conjunto de dados aleatórios. Os quadrados cheios (escuros) são os pontos de dados cujo intervalo de confiança não inclui a média populacional real de 10 000.

O Significado de um Intervalo de Confiança

A Figura 4-5 ilustra o significado dos intervalos de confiança. Um computador escolhe aleatoriamente números de uma população gaussiana com uma média populacional (μ) de 10 000 e um desvio-padrão populacional (σ) de 1 000 na Equação 4-3. No experimento 1, quatro números foram escolhidos e sua média e desvio-padrão foram calculados por meio das Equações 4-1 e 4-2. O intervalo de confiança de 50% foi então calculado com a Equação 4-6, utilizando-se $t = 0,765$ a partir da Tabela 4-2 (confiança de 50%, 3 graus de liberdade). Esse experimento está representado graficamente como o primeiro ponto à esquerda na Figura 4-5a; o quadrado está centrado no valor médio de 9 526, e a barra de erro se prolonga do limite inferior até o limite superior do intervalo de confiança de 50% (± 290). O experimento foi repetido 100 vezes para produzir todos os pontos na Figura 4-5a.

O intervalo de confiança de 50% é definido de tal forma que, se repetirmos esse experimento um número infinito de vezes, 50% das barras de erro na Figura 4-5a incluirão a média populacional real de 10 000. Na verdade, eu mesmo fiz o experimento 100 vezes, e 45 das barras de erro na Figura 4-5a passaram pela linha horizontal em 10 000.

A Figura 4-5b mostra o mesmo experimento com o mesmo grupo de números aleatórios; dessa vez, porém, calculou-se o intervalo de confiança de 90%. Para um número infinito de experimentos, podemos esperar que 90% dos intervalos de confiança incluam a média populacional de 10 000. Na verdade, 89 das 100 barras de erro na Figura 4-5b cruzam a linha horizontal em 10 000.

Desvio-Padrão e Intervalo de Confiança como Estimativa da Incerteza Experimental

No Capítulo 3 estudamos regras de propagação de incertezas em cálculos. Por exemplo, se dividirmos a massa por um volume para calcular a massa específica, a incerteza na massa específica é proveniente das incertezas na massa e no volume. As estimativas mais comuns da incerteza são o desvio-padrão e o intervalo de confiança.

Suponhamos que medimos o volume de um recipiente cinco vezes e observamos os seguintes valores: 6,375, 6,372, 6,374, 6,377 e 6,375 mL. A média aritmética é $\bar{x} = 6,374$ mL, e o desvio-padrão é $s = 0,001$ mL. Podemos registrar um volume de $6,374 \pm 0,001$ mL ($n = 5$), onde n é o número de medidas.

Podemos escolher um intervalo de confiança (por exemplo, 95%) para a estimativa da incerteza. Utilizando a Equação 4-6 com quatro graus de liberdade, observa-se que o intervalo de confiança de 95% corresponde a $\pm ts/\sqrt{n} = \pm (2,776)(0,001)/\sqrt{5} = \pm 0,002$. Por este critério, a incerteza no volume é $\pm 0,002$ mL. É essencial especificar que tipo de incerteza vocês estão informando, como o desvio-padrão para n medidas ou o intervalo de confiança de 95% para n medidas.

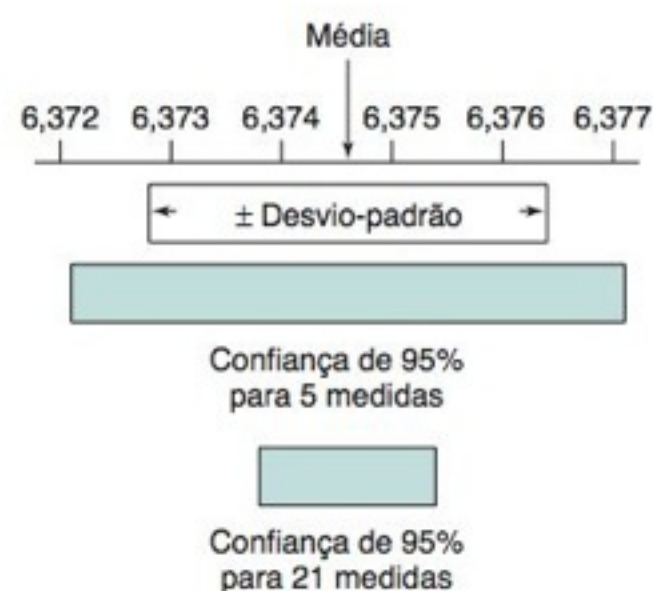
Podemos reduzir a incerteza fazendo mais medidas. Se fizermos 21 medidas e tivermos a mesma média e o mesmo desvio-padrão, o intervalo de confiança de 95% é reduzido de $\pm 0,002$ para $\pm (2,086)(0,001)/\sqrt{21} = \pm 0,0008$ mL.

Determinação de Intervalos de Confiança por Meio do Excel

O Excel tem uma função interna que calcula o valor de t do teste de Student. Na Figura 4-6, entramos com os dados no grupo de células A4:A13. Reservamos 10 células para dados, mas podemos modificar a planilha para incluir mais dados. Para os cinco pontos

	A	B	C	D	E	F
1	Intervalo de confiança					
2						
3	Dados	média =	6,3746		= MÉDIA (A4:A13)	
4	6,375	desv-pad =	0,0018		= DESVPAD (A4:A13)	
5	6,372	n =	5		= CONT.VALORES (A4:A13)	
6	6,374	graus de				
7	6,377	liberdade =	4		= C5-1	
8	6,375	nível de				
9		confiança =	0,95			
10		valor de t de				
11		Student =	2,776		= INVT (1-C9,C7)	
12		intervalo de				
13		confiança =	0,0023		= C11*C4/RAIZ(C5)	

"Químicos analíticos têm sempre que enfatizar para o público que a característica crucial mais importante de qualquer resultado obtido a partir de uma ou mais medidas analíticas é o estabelecimento adequado de seu intervalo de incerteza."²



Verifique se o valor t de Student na célula C11 é o mesmo valor que aparece na Tabela 4-2.

FIGURA 4-6 Planilha para cálculo do intervalo de confiança.

experimentais inseridos na Figura 4-6, a média é calculada na célula C3 com a declaração “=MÉDIA(A4:A13)”, mesmo que algumas das células no intervalo A4:A13 estejam vazias. O Excel ignora as células vazias e não as considera como 0, o que levaria ao cálculo de uma média incorreta. O desvio-padrão é calculado na célula C4. Encontramos o número de dados experimentais, n , com a declaração na célula C5 “=CONT.VALORES(A4:A13)”. Os graus de liberdade são calculados como $n - 1$ na célula C7. A célula 9 mostra o intervalo de confiança (0,95) desejado, a única entrada além dos dados experimentais.

A função para encontrar o valor de t de Student na célula C11 é “=INVT(probabilidade, graus_liberdade).” A probabilidade nesta função é $1 - \text{intervalo de confiança} = 1 - 0,95 = 0,05$. Portanto, a declaração célula C11 é “INVT(1-C9,C7)”, a qual retorna o valor t de Student para 95% de confiança e 4 graus de liberdade. A célula C13 fornece o intervalo de confiança calculado com a Equação 4-6.

4-3 Comparação entre Médias Utilizando o Teste t de Student

Os limites de confiança e o teste t (e mais tarde, neste capítulo, o teste de Grubbs) admitem que os dados seguem uma distribuição gaussiana.

Se você fizer dois conjuntos de medidas da mesma grandeza, o valor da média de um conjunto normalmente será diferente do valor da média do outro conjunto devido a pequenas variações aleatórias nas medidas. Usamos o teste t de Student para comparar essas médias para decidir se existe uma diferença com significado estatístico entre elas. Isto é, será que as duas médias concordam “dentro do erro experimental”? Em estatística, a *hipótese nula* estabelece que as médias dos dois conjuntos de medidas *não* são diferentes. A estatística nos dá uma probabilidade de que a diferença observada entre duas médias é decorrente do erro aleatório da medida. *Normalmente rejeitamos a hipótese nula quando existe uma chance menor que 5% de que a diferença observada provenha de variações aleatórias.* Com base nesse critério, temos uma chance de 95% de que nossa conclusão esteja correta. Uma vez a cada 20 vezes que concluímos que as duas médias não são diferentes, estaremos errados.

Apresentamos a seguir, três casos em que trabalhamos de maneiras ligeiramente diferentes:

- Caso 1.** Medimos uma grandeza várias vezes, obtendo um valor médio e um desvio-padrão. Precisamos agora comparar o nosso resultado com um determinado valor que é conhecido e aceito. A média que obtivemos não concorda exatamente com o valor que é aceito. Será que esta diferença é aceitável levando-se em conta o “erro experimental”?
- Caso 2.** Medimos uma grandeza diversas vezes utilizando dois métodos distintos, que fornecem duas respostas diferentes, cada uma com seu desvio-padrão. Os dois resultados concordam entre si “dentro do erro experimental”?
- Caso 3.** A amostra A é medida uma vez pelo método 1 e uma vez pelo método 2, que não fornecem exatamente o mesmo resultado. A seguir, uma amostra diferente, denominada B, é também medida uma vez pelo método 1 e uma vez pelo método 2. Novamente, os resultados não são exatamente iguais entre si. O procedimento é repetido para n amostras diferentes. Os dois métodos concordam entre si “dentro do erro experimental”?

Caso 1. Comparação de um Resultado Medido com um Valor “Conhecido”

Uma amostra de carvão foi adquirida como um Material de Referência Padrão, certificado pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) dos EUA, contendo 3,19% m/m de enxofre. Você está testando um novo método analítico para verificar se o valor conhecido pode ser reproduzido. Os valores medidos são 3,29, 3,22, 3,30 e 3,23% m/m de enxofre, dando uma média de $\bar{x} = 3,26_0$ e um desvio-padrão de $s = 0,04_1$. Sua resposta concorda com o valor conhecido? Para verificar isso, *calcule o intervalo de confiança de 95% para a sua resposta e veja se esta faixa inclui a resposta conhecida.* Se a resposta conhecida não está dentro do seu intervalo de confiança de 95%, então os dois resultados são considerados diferentes.

Então, vamos lá. Para 4 medidas existem 3 graus de liberdade e $t_{95\%} = 3,182$ na Tabela 4-2. O intervalo de confiança de 95% é

$$\text{Intervalo de confiança de 95\%} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 3,26_0 \pm \frac{(3,182)(0,04_1)}{\sqrt{4}} = 3,26_0 \pm 0,06_5 \quad (4-7)$$

$$\text{Intervalo de confiança de 95\%} = 3,19_5 \text{ a } 3,32_5 \text{ \%m/m}$$

Se a resposta “conhecida” não está dentro do intervalo de confiança de 95%, então os dois métodos fornecem resultados “diferentes”.

Todos os algarismos devem ser mantidos no decorrer desse cálculo.

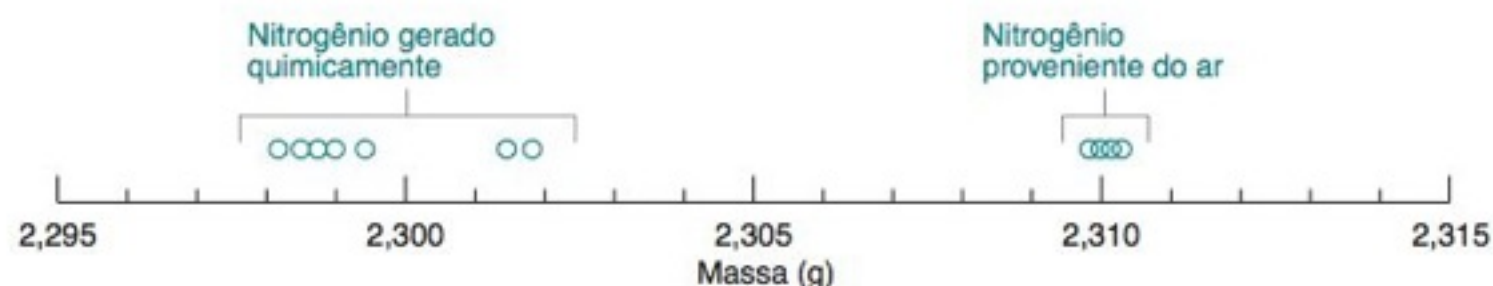


FIGURA 4-7 Medidas de Lorde Rayleigh da massa de volumes constantes do gás (temperatura e pressão constantes) isolado pela remoção do oxigênio do ar ou gerado pela decomposição de compostos de nitrogênio. Rayleigh reconheceu que a diferença entre os dois grupos de resultados estava fora de seu erro experimental e deduziu que um componente mais pesado, que veio a ser o argônio, estava presente no gás isolado do ar.

O valor conhecido (3,19% m/m) está pouco fora do intervalo de confiança de 95%. Portanto, concluímos que existe uma chance inferior a 5% de que o nosso método concorde com o valor conhecido.

Concluímos que o nosso método fornece um resultado “diferente” do valor conhecido. Entretanto, neste caso, o intervalo de confiança de 95% está tão próximo de incluir o valor conhecido que seria prudente fazer mais medidas antes de concluir que o novo método não é exato.

Caso 2. Comparação entre Medidas Repetidas

Os resultados de dois diferentes conjuntos de medidas concordam “no erro experimental”?³ Um exemplo é dado pelo trabalho de Lorde Rayleigh (John W. Strutt), que atualmente é lembrado por seus estudos sobre o espalhamento de luz, sobre a radiação do corpo negro e sobre as ondas elásticas em sólidos. Ele ganhou o Prêmio Nobel, em 1904, pela descoberta do gás inerte argônio. Essa descoberta ocorreu quando ele observou uma pequena discrepância entre dois conjuntos de medidas da massa específica do gás nitrogênio.

Na época de Rayleigh, sabia-se que o ar seco era constituído de aproximadamente um quinto de oxigênio e quatro quintos de nitrogênio. Rayleigh removeu todo o oxigênio do ar misturando a amostra de ar com cobre aquecido ao rubro (obtendo CuO sólido). Ele então mediu a massa específica do gás remanescente coletando um determinado volume fixo do gás, a temperatura e pressão constantes. Ele preparou também o mesmo volume de nitrogênio puro, através da decomposição química do óxido nitroso (N_2O), do óxido nítrico (NO) ou do nitrito de amônio (NH_4NO_2). A Tabela 4-3 e a Figura 4-7 mostram a massa do gás coletado em cada experiência. A massa média do gás coletado do ar (2,310 11 g) é 0,46% maior do que a massa média do mesmo volume de gás obtido de fontes químicas (2,299 47 g).

Se as medidas de Rayleigh não tivessem sido efetuadas com cuidado, essa diferença poderia ter sido atribuída ao erro experimental. No entanto, Rayleigh compreendeu que a discrepância ultrapassava sua margem de erro e postulou que o gás coletado do ar era uma mistura de nitrogênio com uma pequena quantidade de um gás mais pesado, que veio a ser o argônio.

Vejamos agora como utilizar o teste t para decidir se o gás isolado do ar é “significativamente” mais pesado do que o nitrogênio isolado de fontes químicas. Neste caso, temos dois conjuntos de medidas, cada um com sua própria incerteza, e nenhum valor “conhecido”. Admitimos que o desvio-padrão populacional (σ) para cada método é essencialmente o mesmo.

Para dois conjuntos de dados consistindo em n_1 e n_2 medidas (com médias de \bar{x}_1 e \bar{x}_2), calculamos um valor de t utilizando a fórmula

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{agrupado}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (4-8)$$

onde $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ é o valor absoluto da diferença (um número positivo) e s_{agrupado} é o desvio-padrão *agrupado* fazendo uso de ambos os conjuntos de dados:

$$s_{\text{agrupado}} = \sqrt{\frac{\sum_{\text{conjunto 1}} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{\text{conjunto 2}} (x_j - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (4-9)$$

O valor de t calculado ($t_{\text{calculado}}$) a partir da Equação 4-8 é comparado com o valor de t obtido da Tabela 4-2, para $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade. Se $t_{\text{calculado}}$ for maior que o t_{tabelado} no nível de confiança de 95%, os dois resultados são considerados significativamente diferentes. Existe uma chance inferior a 5% de que os dois conjuntos de dados sejam provenientes de populações com a mesma média populacional.

TABELA 4-3 Massas do gás isolado por Lorde Rayleigh

Do ar (g)	Da decomposição química (g)
2,310 17	2,301 43
2,309 86	2,298 90
2,310 10	2,298 16
2,310 01	2,301 82
2,310 24	2,298 69
2,310 10	2,299 40
2,310 28	2,298 49
—	2,298 89
Média	
2,310 11	2,299 47
Desvio-padrão	
0,000 14 ₃	0,001 38

FONTE: R. D. Larsen, *J. Chem. Ed.* **1990**, 67, 925; veja também C. J. Giunta, *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 1322.

Se $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$ (95%), a diferença é significativa.

EXEMPLO O Gás de Lorde Rayleigh Obtido do Ar É Mais Denso do que o N₂ Obtido Quimicamente?

A massa média do nitrogênio obtido do ar na Tabela 4-3 é $\bar{x}_1 = 2,310\ 11$ g, com um desvio-padrão de $s_1 = 0,000\ 14_3$ (para $n_1 = 7$ medidas). A massa de gás obtido de fontes químicas é $\bar{x}_2 = 2,299\ 47$ g, com um desvio-padrão de $s_2 = 0,001\ 38$ ($n_2 = 8$ medidas). Essas duas massas são diferentes?

Solução Para responder a esta questão, calculamos s_{agrupado} com a Equação 4-9:

$$s_{\text{agrupado}} = \sqrt{\frac{(0,000\ 14_3)^2(7 - 1) + (0,001\ 38)^2(8 - 1)}{7 + 8 - 2}} = 0,001\ 02$$

e $t_{\text{calculado}}$ com a Equação 4-8:

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|2,310\ 11 - 2,299\ 47|}{0,001\ 02} \sqrt{\frac{7 \cdot 8}{7 + 8}} = 20,2$$

Para $7 + 8 - 2 = 13$ graus de liberdade na Tabela 4-2, t_{tabelado} localiza-se entre 2,228 e 2,131 para um nível de confiança de 95%. Como $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$, a diferença é significativa. De fato, t_{tabelado} para um nível de confiança de 99,9% é $\sim 4,3$. A diferença é significativa além do nível de confiança de 99,9%. Nossos olhos não estão nos enganando quando observamos a Figura 4-7: o gás proveniente do ar é indubitavelmente mais denso que o N₂ proveniente de fontes químicas. Essa observação levou Rayleigh a descobrir um constituinte pesado do ar.

Pergunte a Você Mesmo Se $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ fosse a metade do valor encontrado por Rayleigh, porém s_{agrupado} permanecesse inalterado, as duas médias seriam significativamente diferentes (**Resposta:** $t_{\text{calculado}} = 10,1$ e a diferença ainda é significativa)

A Seção 4-4 usa o teste F para se ver se dois desvios-padrão são significativamente diferentes.

As Equações 4-8 e 4-9 pressupõem que o desvio-padrão populacional é o mesmo para ambos os conjuntos de medidas. Se isso não for verdade, então usamos as equações⁴

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}} \quad (4-8a)$$

FIGURA 4-8 Medidas de amostras de Al utilizando dois métodos. [Dados de P. T. Srinivasan, T. Viraraghavan e K. S. Subramanian, "Method Development for Drinking Water Aluminum Measurement Using a Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer", *Am. Lab.*, February 2000, p. 76.]

	A	B	C	D
1	Comparação de dois métodos para a medida do Al			
2				
3	Número	Método 1	Método 2	Diferença
4	da amostra	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	(d_i)
5	1	17,2	14,2	-3,0
6	2	23,1	27,9	4,8
7	3	28,5	21,2	-7,3
8	4	15,3	15,9	0,6
9	5	23,1	32,1	9,0
10	6	32,5	22,0	-10,5
11	7	39,5	37,0	-2,5
12	8	38,7	41,5	2,8
13	9	52,5	42,6	-9,9
14	10	42,6	42,8	0,2
15	11	52,7	41,1	-11,6
16			média =	-2,491
17			desv-pad =	6,748
18			$t_{\text{calculado}} =$	1,224
19	D5 = C5-B5			
20	D16 = MÉDIA(D5:D15)			
21	D17 = DESVPAD(D5:D15)			
22	D18 = ABS(D16)*RAIZ(A15)/D17			
23		ABS = valor absoluto		

$$\text{Graus de liberdade} = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2 - 1}} \quad (4-9a)$$

A Equação 4-9a é ligeiramente diferente de sua predecessora nas edições anteriores deste livro. A nova equação e as equações antigas são aproximações.

Para os dados de Rayleigh na Figura 4-7, desconfiamos que o desvio-padrão populacional do ar é menor do que aquele oriundo de fontes químicas. Utilizando as Equações 4-8a e 4-9a, encontramos $t_{\text{calculado}} = 21,7$ e graus de liberdade $= 7,17 \approx 7$. Este valor de $t_{\text{calculado}}$ ainda excede muito os valores encontrados na Tabela 4-2 para 7 graus de liberdade com 95 ou 99,9% de confiança.

Caso 3. Teste t Emparelhado para Comparação de Diferenças Individuais

Neste caso, usamos dois métodos diferentes para fazer medidas individuais em várias amostras diferentes. Nenhuma medida foi duplicada. Os dois métodos fornecem a mesma resposta “dentro do erro experimental”? A Figura 4-8 mostra medidas de alumínio em 11 amostras de água potável. Os resultados para o Método 1 estão na coluna B e os resultados para o Método 2 estão na coluna C. Para cada amostra, ambos os resultados são similares, mas não idênticos.

Para verificar se existe uma diferença significativa entre os dois métodos usamos o teste t emparelhado. Primeiro, a coluna D calcula a diferença (d_i) entre os dois resultados para cada amostra. A média das 11 diferenças ($\bar{d} = -2,4_{91}$) é calculada na célula D16 e o desvio-padrão das 11 diferenças (s_d) é calculado na célula D17.

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n - 1}}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{(-3,0 - \bar{d})^2 + (4,8 - \bar{d})^2 + \dots + (0,2 - \bar{d})^2 + (-11,6 - \bar{d})^2}{11 - 1}} = 6,7_{48} \quad (4-10)$$

Uma vez que você tenha a média e o desvio padrão, calcule o valor de $t_{\text{calculado}}$ com a fórmula

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{d}|}{s_d} \sqrt{n} \quad (4-11)$$

onde $|\bar{d}|$ é o valor absoluto da diferença média, de modo que $t_{\text{calculado}}$ é sempre positivo. Inserindo os valores da média e do desvio-padrão na Equação 4-11, temos

$$t_{\text{calculado}} = \frac{2,4_{91}}{6,7_{48}} \sqrt{11} = 1,2_{24}$$

Encontramos que $t_{\text{calculado}} (1,2_{24})$ é menor que $t_{\text{tabelado}} (2,228)$ listado na Tabela 4-2 para uma confiança de 95% e 10 graus de liberdade. *Há mais que 5% de chance de que os dois conjuntos de resultados estejam “dentro do erro experimental”, de modo que concluímos que os resultados não são significativamente diferentes.* Agora que você já viu o bastante, leia o Boxe 4-1.

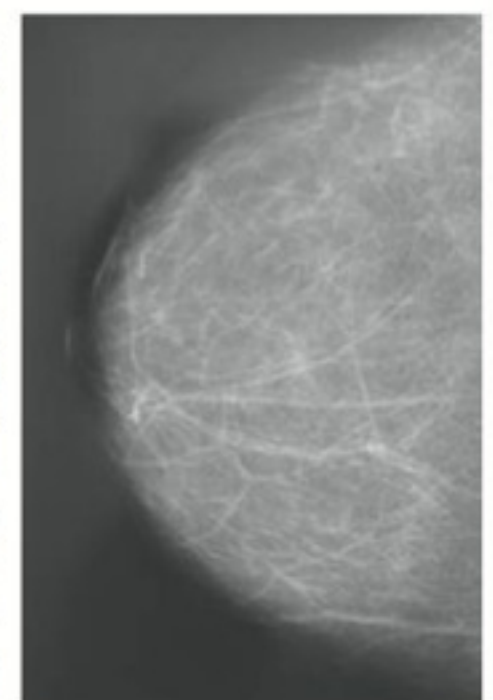
BOXE 4-1 Escolhendo a Hipótese Nula em Epidemiologia

Em uma bela manhã eu estava sentado em um voo transnacional próximo a Malcolm Pike, um epidemiologista da Universidade da Carolina do Sul. Os epidemiologistas empregam métodos estatísticos que norteiam as práticas médicas. Pike estava estudando a relação entre a terapia da menopausa com o hormônio estrogênio-progesterona e o câncer de mama nas mulheres. Seu estudo concluiu que havia um aumento do risco de câncer de mama de 7,6% a cada ano de terapia com estrogênio-progesterona.⁵

Como uma terapia dessas foi aprovada? Pike explicou que os testes exigidos pela Administração Norte-Americana de Alimentos e Medicamentos (U.S. Food and Drug Administration) são concebidos para testar a hipótese nula de que “o tratamento não faz mal”. Em vez disso, ele disse que a hipótese nula deveria ser “o tratamento aumenta a probabilidade de causar câncer da mama”.

O que ele queria dizer com isso? No campo da estatística, admite-se que a hipótese nula é verdadeira. A menos que você encontre uma forte evidência de que ela não é verdadeira, continuará a acreditar que ela é verdadeira. No sistema legal dos Estados Unidos, a hipótese nula corresponde à premissa de

que a pessoa acusada é inocente. É tarefa da promotoria encontrar evidência incontestável de que o réu não é inocente; caso isso não ocorra, o júri deve absolver o acusado. No exemplo da terapia com hormônio, a hipótese nula é de que ela não causa câncer. A prova de fogo da terapia é obter evidência incontestável de que o tratamento *causa* câncer. Pike afirma que, se você acredita que um tratamento causa câncer, a hipótese nula deve ser que tal tratamento causa câncer. Cabe ao proponente do tratamento demonstrar de forma incontestável que ele *não* leva ao câncer. Nas palavras de Pike, devemos testar a hipótese de que “o óbvio provavelmente é verdade”!



Os tecidos das regiões brancas da mamografia são mais densos do que os das regiões escuras. [allOver photography/Alamy.]

Testes de Significância Uni e Bicaudal

Na Equação 4-7, desejamos comparar a média de quatro medidas repetidas com um valor certificado. A curva na Figura 4-9a é a distribuição t para 3 graus de liberdade. Se o valor certificado estiver na região correspondente aos 5% da parte externa da área sob a curva, a hipótese nula deve ser rejeitada e concluímos com 95% de confiança que a média das medidas não é equivalente ao valor certificado. O valor crítico de t para rejeição da hipótese nula é 3,182 para 3 graus de liberdade na Tabela 4-2. Na Figura 4-9a, 2,5% da área abaixo da curva está acima do valor $t = 3,182$, e 2,5% da área está abaixo do valor $t = -3,182$. Esse teste é denominado teste bicaudal porque rejeitamos a hipótese nula caso o valor certificado se encontre na região de baixa probabilidade em ambos os lados da média.

Se temos uma razão prévia para acreditar que nosso método produz sistematicamente valores baixos, podemos usar o teste t unicaudal na Figura 4-9b. Neste caso, rejeitamos a hipótese nula (que afirma que não há diferença significativa entre os valores medido e certificado) se $t_{\text{calculado}}$ for maior que 2,353. A Figura 4-9b mostra que 5% da área abaixo da curva se situa acima de $t = 2,353$. A área à esquerda da curva não foi levada em consideração porque tínhamos uma razão para acreditar que nosso método produzia resultados baixos, e não altos.

Como você pode encontrar o valor de t que ultrapassa os 5% finais da área da curva? Como a distribuição t é simétrica, o valor das duas caudas $t = 2,353$ para confiança de 90% na Tabela 4-2 tem que ser o valor que procuramos, pois 5% da área está acima de $t = 2,353$ e 5% da área se situa abaixo de $t = -2,353$.

A finalidade dessa discussão é mostrar a distinção entre os testes uni e bicaudal. Todos os testes t neste livro serão bicaudais.

A Contagem de Minhas Hemácias Está Alta Hoje?

Na abertura deste capítulo, a contagem das hemácias em cinco dias “normais” foi 5,1, 5,3, 4,8, 5,4 e $5,2 \times 10^6$ células/ μL . A pergunta foi se a contagem de hoje, $5,6 \times 10^6$ células/ μL , é “significativamente” maior que o normal. Sem levar em conta o fator 10^6 , a média dos valores normais é $\bar{x} = 5,16$ e o desvio-padrão s é 0,23. Para o valor de hoje, 5,6,

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\text{Contagem de hoje} - \bar{x}|}{s} \sqrt{n} = \frac{|5,16 - 5,6|}{0,23} \sqrt{5} = 4,28$$

Qual é a probabilidade de encontrar $t = 4,28$ para 4 graus de liberdade?

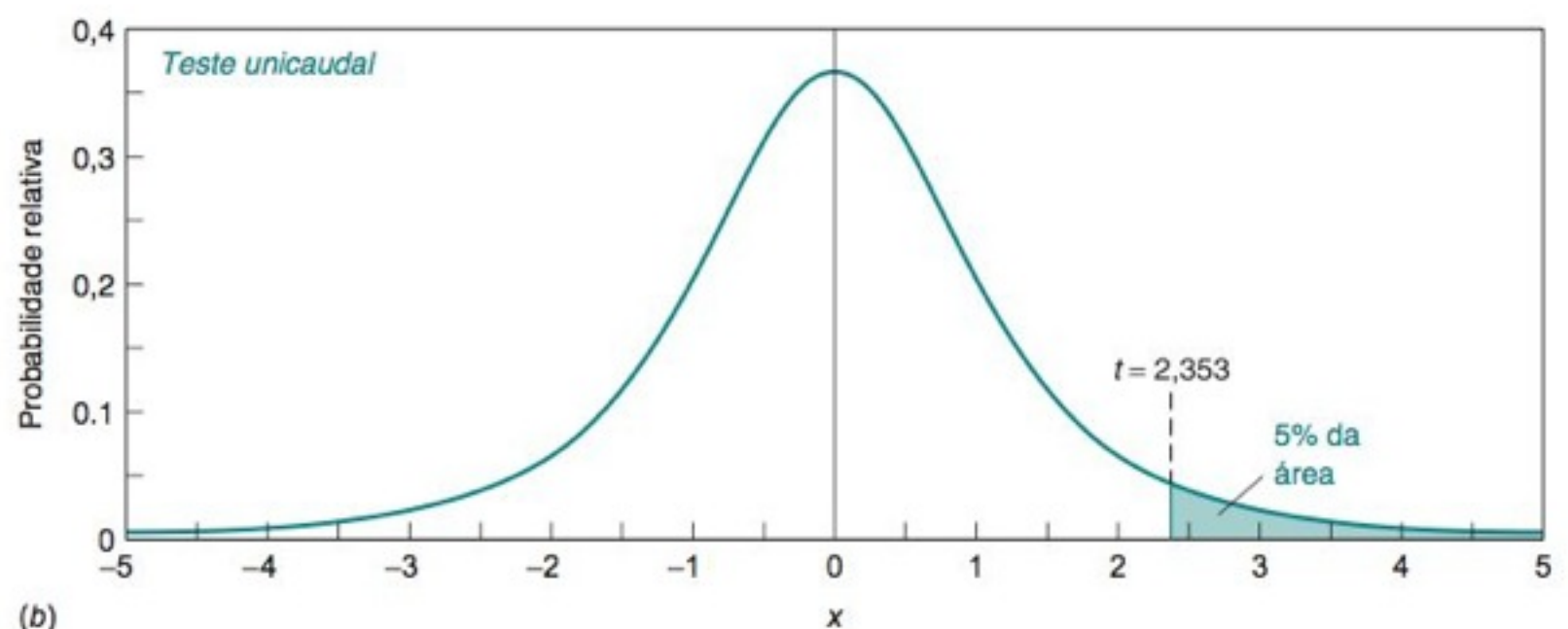
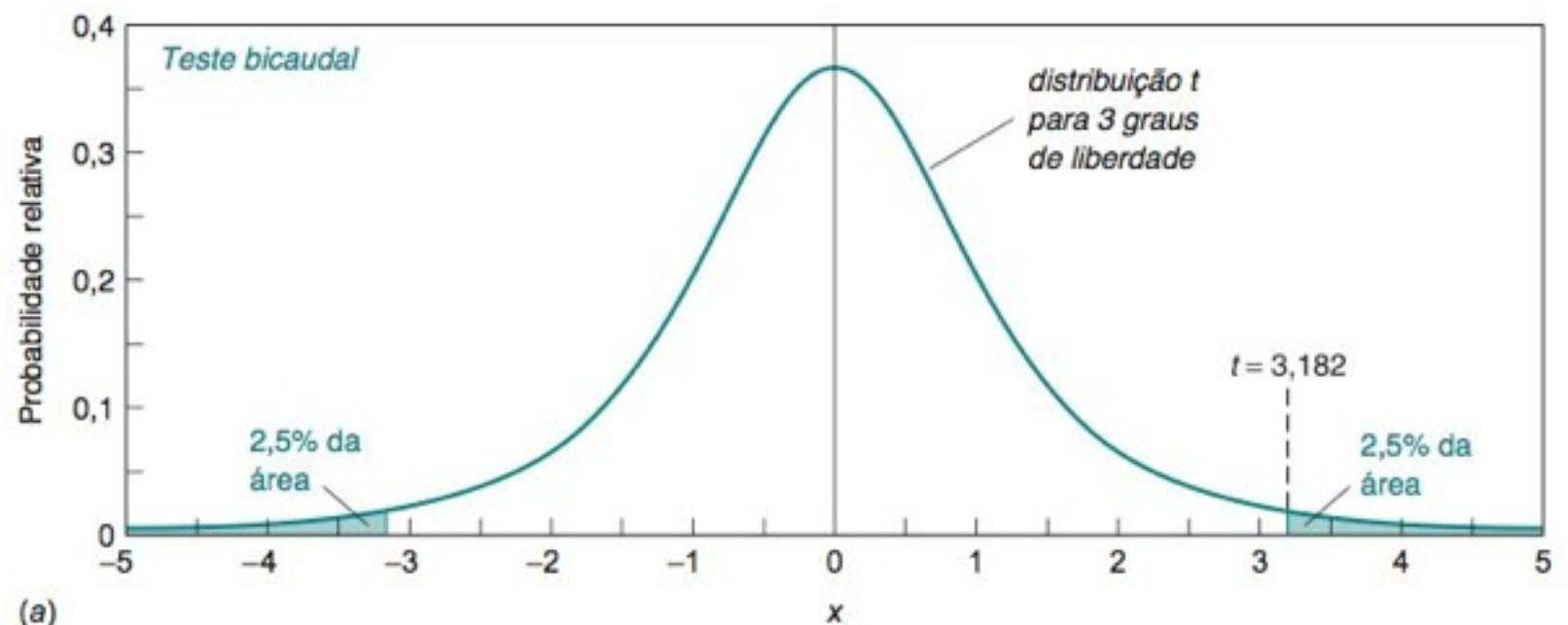



FIGURA 4-9 Distribuição t de Student para 3 graus de liberdade. Na figura a, cada cauda sombreada contém 2,5% da área sob a curva. Na figura b, a única cauda sombreada contém 5% da área. Quanto menor o número de graus de liberdade, mais extensa é a distribuição. À medida que o número de graus de liberdade aumenta, a forma da curva se aproxima de uma curva gaussiana.

Na Tabela 4-2, olhando ao longo da coluna de 4 graus de liberdade, observamos que 4,28 se situa entre os níveis de confiança de 98% ($t = 3,747$) e 99% ($t = 4,604$). A contagem das hemácias hoje está na parte superior da cauda contendo menos de 2% da área da curva. Existe uma probabilidade menor que 2% de observar uma contagem de $5,6 \times 10^6$ células/ μL em dias “normais”. É razoável concluir que a contagem de hoje está elevada.

 A Tabela 4-2 mostra a probabilidade da contagem das hemácias hoje situar-se entre 1 e 2%. O Excel fornece a probabilidade por meio da função DISTT(x, graus_liberdade, caudas), onde x é $t_{\text{calculado}}$, graus_liberdade = 4 e caudas = 2. A função DISTT(4,28,4,2) fornece o valor 0,013. A contagem das hemácias hoje está na região 1,3% superior da área da distribuição t .

Para encontrar a probabilidade por meio do Excel:
DISTT(x, graus_liberdade, caudas)

4-4 Comparação dos Desvios-Padrão com o Teste F

Para decidir se os dois conjuntos de massas de nitrogênio, medidas por Lorde Rayleigh, na Figura 4-7, são “significativamente” diferentes, usamos o teste t . Se os desvios-padrão dos dois conjuntos de dados não são significativamente diferentes entre si, usamos então a Equação 4-8 para o teste t . Caso contrário, quando a diferença entre os desvios-padrão é significativa, usamos a Equação 4-8a.

Através do teste F podemos saber se dois desvios-padrão são “significativamente” diferentes entre si. F é o quociente entre os quadrados dos desvios-padrão:

$$F_{\text{calculado}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (4-12)$$

Sempre colocamos o maior desvio-padrão no numerador, de modo que $F \geq 1$. Testamos a hipótese de que $s_1 > s_2$ por meio do teste F unicaudal na Tabela 4-4. Se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, então a diferença é significativa.

Use o teste F para o Caso 2 na comparação de médias na Seção 4.3

Se $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, use a Equação 4-8.

Se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, use a Equação 4-8a.

O quadrado do desvio-padrão é denominado *variância*.

TABELA 4-4 Valores críticos de $F = s_1^2/s_2^2$ para um nível de confiança de 95%

Graus de liberdade para s_2	Graus de liberdade para s_1													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	30	∞
2	19,0	19,0	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,84	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,62	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,75	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,50	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,81	3,67
7	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,58	3,51	3,44	3,38	2,23
8	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,08	3,23
9	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,86	2,71
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,84	2,77	2,70	2,54
11	3,98	3,59	3,36	3,20	3,10	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,57	2,40
12	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,47	2,30
13	3,81	3,41	3,18	3,02	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,38	2,21
14	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,31	2,13
15	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,25	2,07
16	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,19	2,01
17	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,15	1,96
18	3,59	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,11	1,92
19	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,07	1,88
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,04	1,84
30	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,84	1,62
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,46	1,00

Valores críticos de F para um teste unicaudal da hipótese que $s_1 > s_2$. Existe uma probabilidade de se observar F acima do valor tabulado.

Você pode calcular F para um determinado nível de confiança por meio da função Excel INVF(probabilidade; graus_liberdade1; graus_liberdade2). A declaração “=INVF(0,05,7,6)” reproduz o valor $F = 4,21$ nesta tabela. A declaração “=INVF(0,1,7,6)” dá $F = 3,01$ para 90% de confiança.

EXEMPLO Os Desvios-padrão dos Dados de Rayleigh São Significativamente Diferentes entre Si?

Na Tabela 4-3, o desvio-padrão da decomposição química é $s_1 = 0,001\ 38$ ($n_1 = 8$ medidas) e o desvio-padrão do ar é $s_2 = 0,000\ 14_3$ ($n_2 = 7$ medidas).

Solução Para responder à questão, determinamos F através da Equação 4-12:

$$F_{\text{calculado}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{(0,001\ 38)^2}{(0,000\ 14_3)^2} = 93,1$$

Na Tabela 4-4, procuramos F_{tabelado} na coluna com 7 graus de liberdade para s_1 (pois o número de graus de liberdade é igual a $n - 1$) e na linha com 6 graus de liberdade para s_2 . Como $F_{\text{calculado}} (= 93,1) > F_{\text{tabelado}} (= 4,21)$, aceitamos a hipótese de que $s_1 > s_2$ acima do intervalo de confiança de 95%. A diferença óbvia na dispersão dos dois conjuntos de dados na Figura 4-7 é muito significativa.

Pergunte a Você Mesmo Se duas variâncias são $s_1^2 = (0,002\ 00)^2$ (7 graus de liberdade) e $s_2^2 = (0,001\ 00)^2$ (6 graus de liberdade), a diferença é significativa? (**Resposta:** Não. $F_{\text{calculado}} = 4,00 < F_{\text{tabelado}} = 4,21$)

4-5 Testes t com uma Planilha Eletrônica

Para comparar os dois conjuntos de dados obtidos por Rayleigh, na Tabela 4-3, entramos com estes dados nas colunas B e C de uma planilha eletrônica (Figura 4-10). Nas linhas 13 e 14 calculamos as médias e os desvios-padrão, mas não precisamos fazer isso.

No Excel 2007, na guia Dados, você deve encontrar Análise de Dados como uma das opções. Caso contrário, você deve dar um clique no botão do Microsoft Office no canto superior esquerdo da janela do Excel. Clique em Opções do Excel e Suplementos. Na parte inferior da janela, em Gerenciar, aparece a caixa na qual está escrito Suplementos do Excel. Clique em ir ao lado dessa caixa. Selecione Ferramentas de Análise, clique em OK para carregar este recurso. Em um uso futuro, siga as mesmas etapas para carregar o recurso Solver. Nas versões anteriores do Excel, você deve encontrar no menu Ferramentas a opção Análise de Dados. Caso contrário, vá para Ferramentas, Suplementos e selecione Ferramentas de análise e Solver. Clique em OK para carregar os aplicativos.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Análise dos Dados de Rayleigh				Teste t: Duas Amostras Admitindo-se Variâncias Iguais		
2						Variável 1	Variável 2
3		Massa de gás (g) coletada a partir do			Média	2,310109	2,299473
4		ar	fontes químicas		Variância	2,03E-08	1,9E-06
5		2,31017	2,30143		Número de Medidas	7	8
6		2,30986	2,29890		Variância Agrupada	1,03E-06	
7		2,31010	2,29816		Hipótese da diferença de média	0	
8		2,31001	2,30182		gl	13	
9		2,31024	2,29869		Est t	20,21372	
10		2,31010	2,29940		P(T<=t) unicaudal	1,66E-11	
11		2,31028	2,29849		t Crítico unicaudal	1,770932	
12			2,29889		P(T<=t) bicaudal	3,32E-11	
13	Média	2,31011	2,29947		t Crítico bicaudal	2,160368	
14	DesvPad	0,00014	0,00138				
15					Teste t: Duas Amostras Admitindo-se Variâncias Diferentes		
16	B13 = MÉDIA(B5:B12)					Variável 1	Variável 2
17	B14 = DESVPAD(B5:B12)				Média	2,310109	2,299473
18					Variância	2,03E-08	1,9E-06
19					Número de Medidas	7	8
20					Hipótese da diferença de média	0	
21					gl	7	
22					Est t	21,68022	
23					P(T<=t) unicaudal	5,6E-08	
24					t Crítico unicaudal	1,894578	
25					P(T<=t) bicaudal	1,12E-07	
26					t Crítico bicaudal	2,364623	

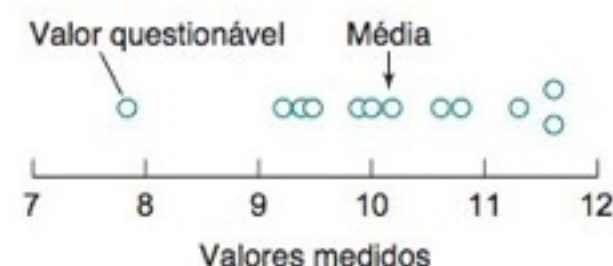
FIGURA 4-10 Planilha para comparar os valores médios das medidas de Rayleigh na Tabela 4-3.

Retornando à Figura 4-10, desejamos testar a hipótese nula de que os dois conjuntos de dados não são estatisticamente diferentes. No Excel 2007, na guia Dados, selecione Análise de Dados. Nas versões anteriores do Excel, vá para o menu Ferramentas e selecione Análise de Dados. Na janela que aparece, selecione Teste-T: duas amostras presumindo variâncias equivalentes. Clique OK. A próxima janela pede que você indique as células onde estão localizados os dois conjuntos de dados. Escreva B5:B12 para a Variável 1 e C5:C12 para a Variável 2. A rotina ignora o fato de a célula B12 estar vazia. Para a Hipótese da diferença de média entre com o valor 0 e para Alfa entre com o valor 0,05. Alfa é o nível de probabilidade no qual estamos testando a diferença entre as médias. Com Alfa = 0,05, estamos no nível de confiança de 95%. Para o Intervalo de saída, selecione a célula E1 e clique OK.

O Excel faz então o cálculo e imprime os resultados nas células E1 até G13 da Figura 4-10. Os valores médios estão nas células F3 e G3. A *variância* aparece nas células F4 e G4, lembrando que a variância é o quadrado do desvio-padrão. Na célula F6 encontramos a *variância agrupada* calculada pela Equação 4-9. É difícil trabalhar com esta equação sem o auxílio de um computador. Os graus de liberdade ($gl = 13$) aparecem na célula F8 e $t_{\text{calculado}}$ (Est t) = 20,2, obtido a partir da Equação 4-8, aparece na célula F9.

Neste ponto na Seção 4-3, consultamos a Tabela 4-2 para encontrar que t_{tabelado} está localizado entre 2,228 e 2,131 para um intervalo de confiança de 95% e 13 graus de liberdade. O Excel fornece o valor crítico de $t = 2,160$ na célula F13 da Figura 4-10. Como $t_{\text{calculado}} (= 20,2) > t_{\text{tabelado}} (= 2,160)$, concluímos que as duas médias são diferentes. A diferença é significativa. A célula F12 mostra que a probabilidade de se observar aleatoriamente estes dois valores médios e os desvios-padrão, se os valores médios fossem realmente os mesmos, é 3×10^{-11} . A diferença é *altamente* significativa. Para qualquer valor de $P \leq 0,05$, na célula F12, devemos rejeitar a *hipótese nula* e concluir que as médias são diferentes.

O teste F na Equação 4-12 nos mostra que os desvios-padrão dos dois experimentos de Rayleigh são diferentes. Portanto, podemos selecionar o outro teste t encontrado no menu Ferramentas na opção Análise de Dados. Selecione Teste-T: duas amostras presumindo variâncias diferentes, e repita o procedimento anterior. Os resultados, baseados nas Equações 4-8a e 4-9a, são dados nas células E15 até G26 da Figura 4-10. Da mesma forma que na Seção 4-3, os graus de liberdade são 7 (célula F21) e $t_{\text{calculado}} = 21,7$ (célula F22). Como $t_{\text{calculado}}$ é maior do que o valor crítico de t (2,36 na célula F26), rejeitamos a hipótese nula e concluímos que as duas médias são significativamente diferentes.



O teste de Grubbs é recomendado pela International Standards Organization e pela American Society for Testing and Materials em lugar do teste Q, que foi anteriormente utilizado neste livro.

4-6 Teste de Grubbs para Valores Dispersos

Estudantes dissolveram zinco a partir de um prego galvanizado e mediram a perda de massa desse prego para calcular qual é o seu conteúdo de zinco. A seguir apresentam-se 12 resultados obtidos.

Perda de massa (%): 10,2; 10,8; 11,6; 9,9; 9,4; 7,8; 10,0; 9,2; 11,3; 9,5; 10,6; 11,6

O valor de 7,8 parece ser discrepante dos outros valores encontrados. Um dado que se apresenta afastado dos demais valores obtidos é chamado de **valor disperso** ou **discrepante**. O valor de 7,8 deve ser rejeitado antes de se calcular a média dos demais dados ou 7,8 deve ser mantido?

Respondemos a essa pergunta com o **Teste de Grubbs**. Primeiro calculamos a média ($\bar{x} = 10,16$) e o desvio-padrão ($s = 1,11$) do conjunto completo dos dados (todos os 12 pontos deste exemplo). Então, calculamos a estatística de Grubbs G , definida como

$$\text{Teste de Grubbs: } G_{\text{calculado}} = \frac{|\text{valor questionável} - \bar{x}|}{s} \quad (4-13)$$

onde o numerador é o valor absoluto da diferença entre o valor disperso suspeito e o valor médio. Se o valor de G calculado, $G_{\text{calculado}}$, pela Equação 4-13 for maior do que o valor de G obtido da Tabela 4-5, G_{tabelado} , o dado questionável deve ser descartado.

No nosso exemplo, $G_{\text{calculado}} = |7,8 - 10,16|/1,11 = 2,13$. O valor de G_{tabelado} é 2,285 para 12 observações na Tabela 4-5. Pelo fato de $G_{\text{calculado}}$ ser menor do que G_{tabelado} , o ponto questionável deve ser mantido. Existe mais do que 5% de chance de que o valor 7,8 seja um membro da mesma população a que pertencem as outras medições.

O bom senso tem que prevalecer sempre. Se você está consciente de que uma medida foi mais baixa porque houve perda de parte da solução de análise, então a probabilidade de o resultado estar errado é de 100% e o dado deve ser descartado. Qualquer dado obtido por um procedimento errôneo deve ser descartado, não importando como ele se ajusta ao resto dos dados obtidos.

TABELA 4-5 Valores críticos de G para rejeição de valores dispersos

Número de observações	G (95% de confiança)
4	1,463
5	1,674
6	1,822
7	1,938
8	2,032
9	2,110
10	2,176
11	2,234
12	2,285
15	2,409
20	2,557

$G_{\text{calculado}} = |\text{valor questionável} - \text{média}|/s$. Se $G_{\text{calculado}} > G_{\text{tabelado}}$, o valor em questão pode ser rejeitado com uma confiança de 95%. Os valores nesta tabela são para um teste unicaudal, como recomendado pela ASTM.

FONTE: ASTM E 178-02 Standard Practice for Dealing with Outlying Observations, [HTTP://webstore.ansi.org](http://webstore.ansi.org); F. E. Grubbs and G. Beck, *Technometrics*, 1972, 14, 847.

4-7 O Método dos Mínimos Quadrados

Na maioria das análises químicas, o resultado de um procedimento tem que ser avaliado a partir de quantidades conhecidas do analito (chamadas *padrões*), de modo que o resultado com uma quantidade desconhecida possa ser interpretado. Para essa finalidade, normalmente preparamos uma **curva de calibração** como a da cafeína na Figura 0-13. Na maioria das vezes, trabalhamos em uma região onde a curva de calibração é uma linha reta.

Usamos o **método dos mínimos quadrados** para encontrar a “melhor” reta que passa através de um conjunto de pontos de dados experimentais que apresentam uma certa dispersão e não se enquadram perfeitamente sobre uma linha reta.⁶ A melhor reta é aquela em que alguns pontos se situam acima dela enquanto outros se localizam abaixo da mesma. Aprenderemos a estimar a incerteza de uma análise química com base nas incertezas da curva de calibração e na resposta da medida repetida de amostras desconhecidas.

Encontrando a Equação da Reta

O procedimento que usaremos pressupõe que os erros nos valores de y são substancialmente maiores do que os erros nos valores de x .⁷ Essa condição é frequentemente verdadeira em uma curva de calibração na qual a resposta experimental (valores de y) é menos certa do que a quantidade de analito (valores de x). Uma segunda suposição é que as incertezas (desvios-padrão) em todos os valores de y são semelhantes.

Suponhamos que desejamos traçar a melhor reta que passa pelos pontos da Figura 4-11 minimizando os desvios verticais entre os pontos e a reta. Minimizamos apenas os desvios verticais porque admitimos que as incertezas nos valores de y são muito maiores que as incertezas nos valores de x .

A equação de uma reta pode ser escrita como

Equação da reta:

$$y = mx + b \quad (4-14)$$

em que m é o **coeficiente angular** (a inclinação) e b é o **coeficiente linear** (a interseção). O desvio vertical para o ponto (x_i, y_i) é $y_i - y$, onde y é a ordenada da reta quando $x = x_i$.

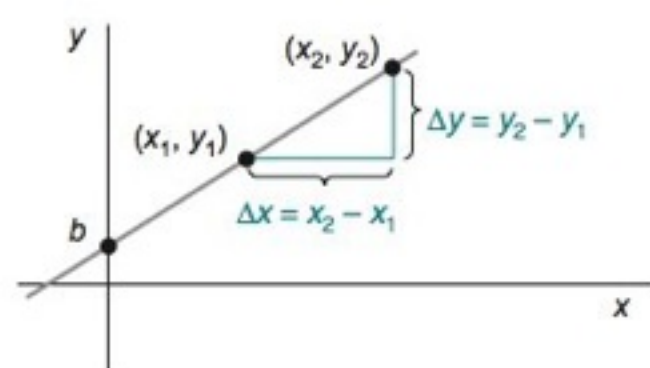
$$\text{Desvio vertical} = d_i = y_i - y = y_i - (mx_i + b) \quad (4-15)$$

Alguns dos desvios são positivos enquanto outros são negativos. Como desejamos minimizar a magnitude dos desvios independentemente dos seus sinais, elevamos ao quadrado o valor dos desvios para obtermos, desse modo, números positivos:

$$d_i^2 = (y_i - y)^2 = (y_i - mx_i - b)^2$$

Como minimizamos o quadrado dos desvios, este procedimento é chamado de *métodos dos mínimos quadrados*. Pode ser demonstrado que a minimização dos quadrados dos desvios (mais do que simplesmente suas magnitudes) corresponde à premissa de que o conjunto dos valores de y é o conjunto mais provável.

Encontrar os valores de m e b que minimizam a soma dos quadrados dos desvios verticais exige alguns cálculos, que serão omitidos. Expressamos a solução final para os coeficientes angular e linear por meio de *determinantes*, que resumem certas operações aritméticas. O **determinante** $\begin{vmatrix} e & f \\ g & h \end{vmatrix}$ representa o valor $eh - fg$. Assim, por exemplo,



Equação de uma reta: $y = mx + b$

$$\text{Coeficiente angular (m)} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

coeficiente linear (b) = ponto no eixo y interceptado pela reta.

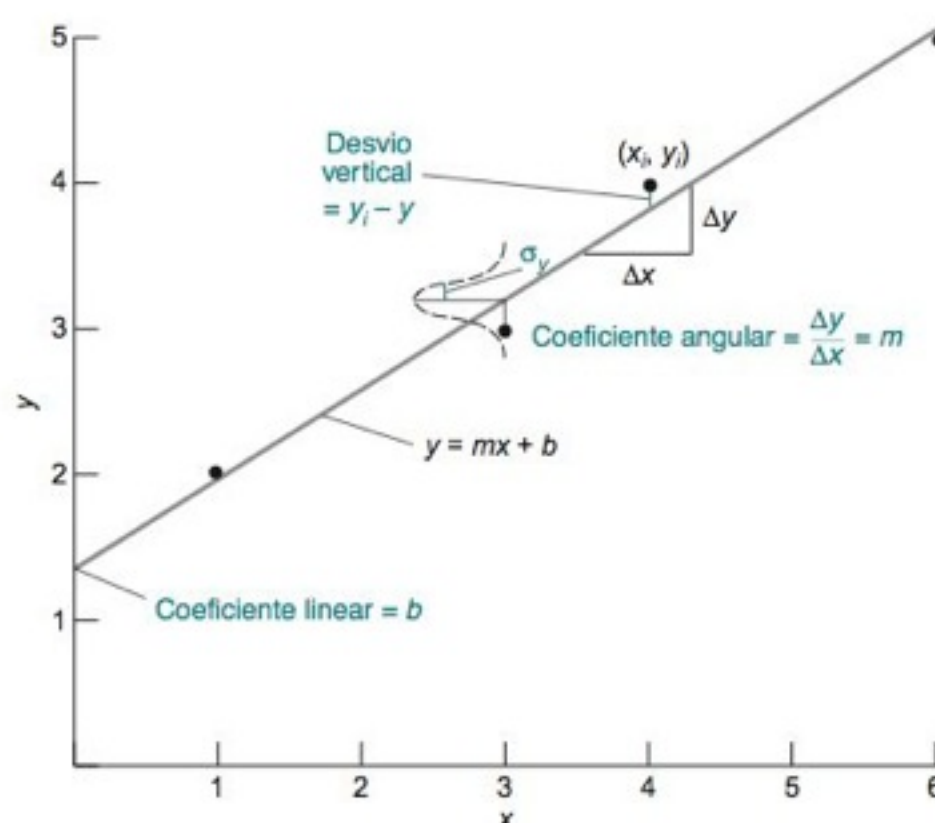


FIGURA 4-11 Ajuste da curva usando mínimos quadrados. A curva gaussiana traçada sobre o ponto (3,3) é uma indicação esquemática da distribuição dos valores de y medidos em torno da linha reta. O valor mais provável de y se localiza sobre a reta, porém existe uma probabilidade finita de se medir y a uma certa distância da reta.

$$\begin{vmatrix} 6 & 5 \\ 4 & 3 \end{vmatrix} = (6 \times 3) - (5 \times 4) = -2$$

O coeficiente angular e o coeficiente linear da “melhor” reta são dados por

$$\text{“Melhor” reta pelos mínimos quadrados} \begin{cases} \text{Coeficiente angular: } m = \frac{\sum(x_i y_i)}{\sum y_i} \div D & (4-16) \\ \text{Coeficiente linear: } b = \frac{\sum(x_i^2)}{\sum x_i} \div D & (4-17) \end{cases}$$

onde o denominador, D , é dado por:

$$D = \begin{vmatrix} \sum(x_i^2) & \sum x_i \\ \sum x_i & n \end{vmatrix} \quad (4-18)$$

e n é o número de pontos.

Vamos usar essas equações para encontrar o coeficiente angular e o coeficiente linear da melhor reta que passa através dos quatro pontos na Figura 4-11. O detalhamento do cálculo é visto na Tabela 4-6. Observa-se que para $n = 4$, e colocando as várias somas dentro dos determinantes nas Equações 4-16, 4-17 e 4-18, temos

$$m = \frac{\begin{vmatrix} 57 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 62 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix}} = \frac{(57 \times 4) - (14 \times 14)}{(62 \times 4) - (14 \times 14)} = \frac{32}{52} = 0,615 \, 38$$

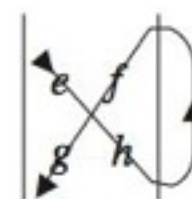
$$b = \frac{\begin{vmatrix} 62 & 57 \\ 14 & 14 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 62 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix}} = \frac{(62 \times 14) - (57 \times 14)}{(62 \times 4) - (14 \times 14)} = \frac{70}{52} = 1,346 \, 15$$

A equação da melhor reta que passa pelos pontos da Figura 4-11 é, portanto,

$$y = 0,615 \, 38x + 1,346 \, 15$$

Discutiremos a questão dos algarismos significativos para m e b na próxima seção.

Para calcular o determinante, multiplicamos os elementos da diagonal $e \times h$ e então subtraímos do resultado o produto dos elementos da outra diagonal, $f \times g$.



As equações finais do método dos mínimos quadrados são:

$$m = \frac{n \sum(x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{n \sum(x_i^2) - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum(x_i^2) \sum y_i - \sum(x_i y_i) \sum x_i}{n \sum(x_i^2) - (\sum x_i)^2}$$

EXEMPLO



Determinação dos Coeficientes Angular e Linear por Meio de uma Planilha Eletrônica

O Excel dispõe das funções chamadas INCLINAÇÃO e INTERSEÇÃO, cujo uso é ilustrado a seguir:

	A	B	C	D	E	F
1	x	y			Fórmulas:	
2	1	2		Coeficiente Angular =		
3	3	3		0,61538	D3 = INCLINAÇÃO(B2:B5,A2:A5)	
4	4	4		Coeficiente Linear		
5	6	5		1,34615	D5 = INTERCEPÇÃO(B2:B5,A2:A5)	

O coeficiente angular na célula D3 é calculado com a fórmula “=INCLINAÇÃO(B2:B5,A2:A5)”, onde B2:B5 é o intervalo contendo os valores de y e A2:A5 é o intervalo contendo os valores de x .

Pergunte a Você Mesmo Mude o segundo valor de x de 3 para 3,5, e encontre os coeficientes angular e linear. (**Resposta:** 0,610 84; 1,285 71)

TABELA 4-6 Cálculos para análise de mínimos quadrados

x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	$d_i (= y_i - mx_i - b)$	d_i^2
1	2	2	1	0,038 46	0,001 479 3
3	3	9	9	-0,192 31	0,036 982
4	4	16	16	0,192 31	0,036 982
6	5	30	36	-0,038 46	0,001 479 3
$\sum x_i = 14$	$\sum y_i = 14$	$\sum(x_i y_i) = 57$	$\sum(x_i^2) = 62$		$\sum(d_i^2) = 0,076 \, 923$

Qual o Grau de Confiabilidade dos Parâmetros do Método dos Mínimos Quadrados?

Para estimar as incertezas (expressas como desvios-padrão) nos coeficientes angular e linear, devemos fazer uma análise da incerteza nas Equações 4-16 e 4-17. Como as incertezas em m e b estão relacionadas às incertezas nas medidas de cada valor de y , primeiro estimamos o desvio-padrão que descreve a população dos valores de y . Este desvio-padrão, σ_y , caracteriza a pequena curva gaussiana registrada na Figura 4-11.

Estimamos σ_y , o desvio-padrão populacional de todos os valores de y , calculando s_y , o desvio-padrão para os quatro valores medidos de y . O desvio de cada valor de y_i a partir do centro de sua curva gaussiana é exatamente $d_i = y_i - \bar{y} = y_i - (mx_i + b)$. O desvio-padrão desses desvios verticais é

A Equação 4-19 é análoga à Equação 4-2.

$$\sigma_y \approx s_y = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{(\text{graus de liberdade})}} \quad (4-19)$$

Entretanto, o desvio médio, \bar{d} , é 0 para a melhor reta, assim o numerador da Equação 4-19 se reduz a $\sum (d_i^2)$.

O número de partes independentes da informação disponível corresponde ao número de *graus de liberdade*. Para n pontos, existem n graus de liberdade. Se estivermos calculando o desvio-padrão de n pontos, deveremos primeiro encontrar a média para usar na Equação 4-2. Isso permite $n - 1$ graus de liberdade na Equação 4-2, pois, além da média, apenas $n - 1$ partes da informação estão disponíveis. Se conhecermos $n - 1$ valores e também conhecermos sua média, então o n -ésimo valor é fixo e podemos calculá-lo.

Começamos com n pontos na Equação 4-19. Dois graus de liberdade foram perdidos na determinação do coeficiente angular e do coeficiente linear da melhor reta. Deste modo, restam $n - 2$ graus de liberdade. A Equação 4-19 torna-se

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (d_i^2)}{n - 2}} \quad (4-20)$$

onde d_i é dado pela Equação 4-15.

A análise da incerteza para as Equações 4-16 e 4-17 conduz aos seguintes resultados:

$$\text{Desvio-padrão do coeficiente angular e do coeficiente linear} \left\{ \begin{array}{l} s_m^2 = \frac{s_y^2 n}{D} \\ s_b^2 = \frac{s_y^2 \sum (x_i^2)}{D} \end{array} \right. \quad (4-21)$$

$$(4-22)$$

onde s_m é uma estimativa do desvio-padrão do coeficiente angular, s_b é uma estimativa do desvio-padrão do coeficiente linear, s_y é dado pela Equação 4-20 e D é dado pela Equação 4-18.

Por fim, podemos determinar os algarismos significativos para o coeficiente angular e para o coeficiente linear na Figura 4-11. Na Tabela 4-6, vemos que $\sum (d_i^2) = 0,0769\ 23$. Substituindo esse número na Equação 4-20, temos

$$s_y^2 = \frac{0,076\ 923}{4 - 2} = 0,038\ 462$$

Agora, podemos inserir valores numéricos nas Equações 4-21 e 4-22, encontrando

$$s_m^2 = \frac{s_y^2 n}{D} = \frac{(0,038\ 462)(4)}{52} = 0,002\ 958\ 6 \Rightarrow s_m = 0,054\ 39$$

$$s_b^2 = \frac{s_y^2 \sum (x_i^2)}{D} = \frac{(0,038\ 462)(62)}{52} = 0,045\ 859 \Rightarrow s_b = 0,214\ 15$$

Combinando os resultados para m , s_m , b e s_b , escrevemos

$$\text{Coeficiente angular: } \begin{array}{l} 0,615\ 38 \\ \pm 0,054\ 39 \end{array} = 0,62 \pm 0,05 \quad \text{ou} \quad 0,61_5 \pm 0,05_4 \quad (4-23)$$

$$\text{Coeficiente linear: } \begin{array}{l} 1,346\ 15 \\ \pm 0,214\ 15 \end{array} = 1,3 \pm 0,2 \quad \text{ou} \quad 1,3_5 \pm 0,2_1 \quad (4-24)$$

O primeiro algarismo da incerteza é o último algarismo significativo. Normalmente, retemos algarismos não significativos adicionais para evitar erros de arredondamento em cálculos posteriores.

onde as incertezas representam um desvio-padrão. A primeira casa decimal do desvio-padrão é o último algarismo significativo do coeficiente angular e do coeficiente linear. Muitos cientistas escrevem resultados como $1,35 \pm 0,21$, de modo a evitar erros de arredondamento excessivos.

Se precisarmos expressar a incerteza como um intervalo de confiança, em vez de um desvio-padrão, multiplicamos as incertezas nas Equações 4-23 e 4-24 pelo valor apropriado do teste t de Student, obtido a partir da Tabela 4-2 para $n - 2$ graus de liberdade.

O intervalo de confiança de 95% para o coeficiente angular é

$$\pm ts_m = \pm (4,303)(0,054) = \pm 0,23$$

com base no número de graus de liberdade = $n - 2 = 2$. O intervalo de confiança é $\pm ts_m$, não $\pm ts_m/\sqrt{n}$, pois \sqrt{n} já está implícita em s_m .

EXEMPLO



Determinação de s_y , s_m e s_b através de uma Planilha Eletrônica

A função do Excel PROJ.LIN escreve o coeficiente angular, o coeficiente linear e as respectivas incertezas em uma tabela (uma matriz). Como um exemplo, entramos com os valores x e y nas colunas A e B, de acordo com a figura vista a seguir. Então marcamos, com o auxílio do mouse, a região E3:F5, formada por 3 linhas \times 2 colunas. Essa região é selecionada para conter a saída da função PROJ.LIN. No menu Inserir, selecionamos Função. Na janela que aparece, escolhemos como categoria Estatística e damos um clique duplo em PROJ.LIN. A nova janela pergunta sobre as quatro entradas da função. Para os valores de y , entramos com B2:B5. Depois entramos com A2:A5 para os valores de x . As duas próximas entradas são “VERDADEIRO”. O primeiro VERDADEIRO diz para o Excel que queremos calcular o coeficiente linear da reta, obtido pelo método dos mínimos quadrados, e não forçar que a interseção (o coeficiente linear) seja 0. O segundo VERDADEIRO diz para o Excel escrever os desvios-padrão, bem como os coeficientes angular e linear. A fórmula que deve ser dada para o Excel é “=PROJ.LIN(B2:B5,A2:A5,VERDADEIRO,VERDADEIRO)”. Clicamos OK e o coeficiente angular vai aparecer na célula E3.

	A	B	C	D	E	F	G
1	x	y			Saída da PROJ.LIN		
2	1	2			Coeficiente Angular	Coeficiente Linear	
3	3	3		Parâmetro	0,61538	1,34615	
4	4	4		Desv-Pad	0,05439	0,21414	
5	6	5		R ²	0,98462	0,19612	Desv-Pad (y)
6							
7	Células marcadas E3:F5						
8	Digite “=PROJ.LIN(B2:B5,A2:A5,VERDADEIRO,VERDADEIRO)”						
9	Aperte CTRL+SHIFT+ENTER (no PC)						
10	Aperte COMMAND+RETURN (no Mac)						

A saída de PROJ.LIN deveria ser uma matriz, não um único número. O que ocorreu de errado? Para dizer ao computador que queremos uma matriz, voltamos e marcamos as células E3:F5. “=PROJ.LIN (B2:B5,A2:A5,VERDADEIRO,VERDADEIRO)” aparece novamente na linha de fórmula. Agora, apertamos CONTROL+SHIFT+ENTER, no PC ou COMMAND(⌘)+RETURN em um Mac. O Excel escreve a matriz de saída nas células E3:F5. Escrevemos os títulos em torno da região de saída para indicar o que existe em cada célula. Os coeficientes angular e linear estão na linha de cima. A segunda linha contém s_m e s_b . A célula F5 contém s_y e a célula E5 contém uma grandeza denominada R^2 , definida na Equação 5-2, que é uma medida da qualidade do ajuste dos dados pela reta. Quanto mais próximo R^2 estiver de 1, melhor o ajuste.

Pergunte a Você Mesmo Mude o segundo valor de x de 3 para 3,5 e utilize a função PROJ.LIN. Qual é o valor de s_y por meio da função PROJ.LIN? (**Resposta:** 0,364 70)

4-8 Curvas de Calibração

Uma curva de calibração mostra a resposta de um método analítico para quantidades conhecidas de analito.⁸ A Tabela 4-7 mostra dados reais da análise de uma proteína que produz um produto colorido. Um instrumento chamado *espectrofotômetro* mede a absorvância da luz, que é proporcional à quantidade de proteína que está sendo analisada. Soluções contendo concentrações conhecidas de analito são chamadas de **soluções-padrão**. Soluções contendo todos os reagentes e solventes usados na análise, mas nenhum analito, são chamadas de **soluções em branco**. O branco mede a resposta do método analítico para impurezas ou espécies interferentes nos reagentes.

As Seções 17-1 e 17-2 discutem a absorção da luz e definem o termo *absorvância*. Conceitos definidos nestas duas seções serão utilizados no decorrer deste livro. É interessante que você leia agora estas seções de modo a ter uma boa fundamentação.

TABELA 4-7 Dados espectrofotométricos utilizados para a construção da curva de calibração

Quantidade de proteína (μg)	Absorbância de amostras independentes			Intervalo	Absorbância corrigida		
0	0,099	0,099	0,100	0,001	-0,000 ₃	-0,000 ₃	-0,000 ₃
5,0	0,185	0,187	0,188	0,003	0,085 ₇	0,087 ₇	0,088 ₇
10,0	0,282	0,272	0,272	0,010	0,182 ₇	0,172 ₇	0,172 ₇
15,0	0,345	0,347	(0,392)	0,047	0,245 ₇	0,247 ₇	—
20,0	0,425	0,425	0,430	0,005	0,325 ₇	0,325 ₇	0,330 ₇
25,0	0,483	0,488	0,496	0,013	0,383 ₇	0,388 ₇	0,396 ₇

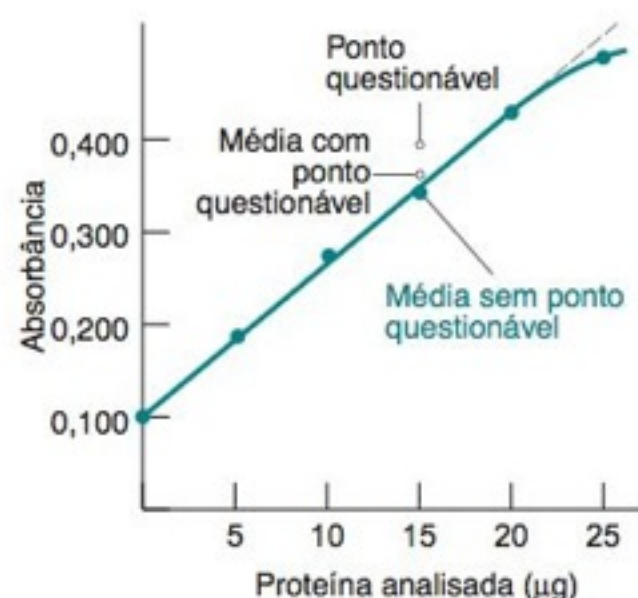


FIGURA 4-12 Valores médios de absorbância da Tabela 4-7 versus microgramas de proteína analisada. As médias de 0 a 20 μg de proteína se localizam sobre uma reta caso o dado questionável 0,392 em 15 μg seja omitido.

A absorbância do branco pode ser devido à cor dos reagentes iniciais, a reações de impurezas e a reações de espécies interferentes. Os valores do branco podem variar de um conjunto de reagentes para outro, mas os valores da absorbância corrigida não devem variar.

Observando os três valores de absorbância em cada linha da Tabela 4-7, vemos que o número 0,392 parece estranho: ele é inconsistente com os outros valores para 15,0 μg, e o intervalo dos valores para as amostras de 15,0 μg é muito maior do que o intervalo para as outras amostras. A relação linear entre os valores médios de absorbância acima da amostra de 20,0 μg também indica que o valor 0,392 está errado (Figura 4-12). Escolhemos, portanto, omitir o valor 0,392 de todos os cálculos subsequentes.

É razoável perguntar se todas as três absorbâncias para as amostras de 25,0 μg são baixas por alguma razão desconhecida, pois esse ponto cai abaixo da reta na Figura 4-12. Várias repetições dessa análise mostram que o ponto corresponde a 25,0 μg está constantemente abaixo da reta e não há nada “errado” com os dados na Tabela 4-7.

Construção de uma Curva de Calibração

Adotamos o procedimento descrito a seguir para construir uma curva de calibração:

- Etapa 1** Preparamos amostras conhecidas do analito, cobrindo um intervalo conveniente de concentração e medimos a resposta do método analítico para esses padrões. Este procedimento gera os dados na metade esquerda da Tabela 4-7.
- Etapa 2** Subtraímos a média das absorbâncias das amostras *em branco* (0,099₃) de cada absorbância medida, de modo a obter a *absorbância corrigida*. O branco mede a resposta do método analítico, quando não há proteína presente.
- Etapa 3** Fazemos um gráfico da absorbância corrigida versus a quantidade de proteína analisada (Figura 4-13). Usamos o método dos mínimos quadrados para encontrar a melhor reta que passa através da região linear dos dados até 20 μg de proteína, incluindo este valor. (São 14 pontos, incluindo os 3 brancos corrigidos. Estes pontos estão na região sombreada da Tabela 4-7.) Determinamos o coeficiente angular, o coeficiente linear e as incertezas com as Equações 4-16, 4-17, 4-20, 4-21 e 4-22. Os resultados são

$$\begin{aligned} m &= 0,016\ 3_0 & s_m &= 0,000\ 2_2 & s_y &= 0,005_9 \\ b &= 0,004_7 & s_b &= 0,002_6 \end{aligned}$$

A equação da reta de calibração é

$$\begin{aligned} \text{absorbância} &= m \times (\mu\text{g de proteína}) + b \\ y & & x & \\ &= (0,016\ 3_0)(\mu\text{g de proteína}) + 0,004_7 \end{aligned} \quad (4-25)$$

onde y é a absorbância corrigida (= absorbância observada – absorbância do branco).

- Etapa 4** Se, no futuro, você analisar uma solução desconhecida, aplique o método analítico para um branco ao mesmo tempo em que aplique o método para a solução. Subtraia a absorbância do novo branco da absorbância da amostra desconhecida para obter a absorbância corrigida.

EXEMPLO Uso de uma Curva de Calibração Linear

Uma amostra desconhecida de uma proteína fornece uma absorbância de 0,406, e um branco possui uma absorbância de 0,104. Quantos microgramas de proteína estão presentes na amostra desconhecida?

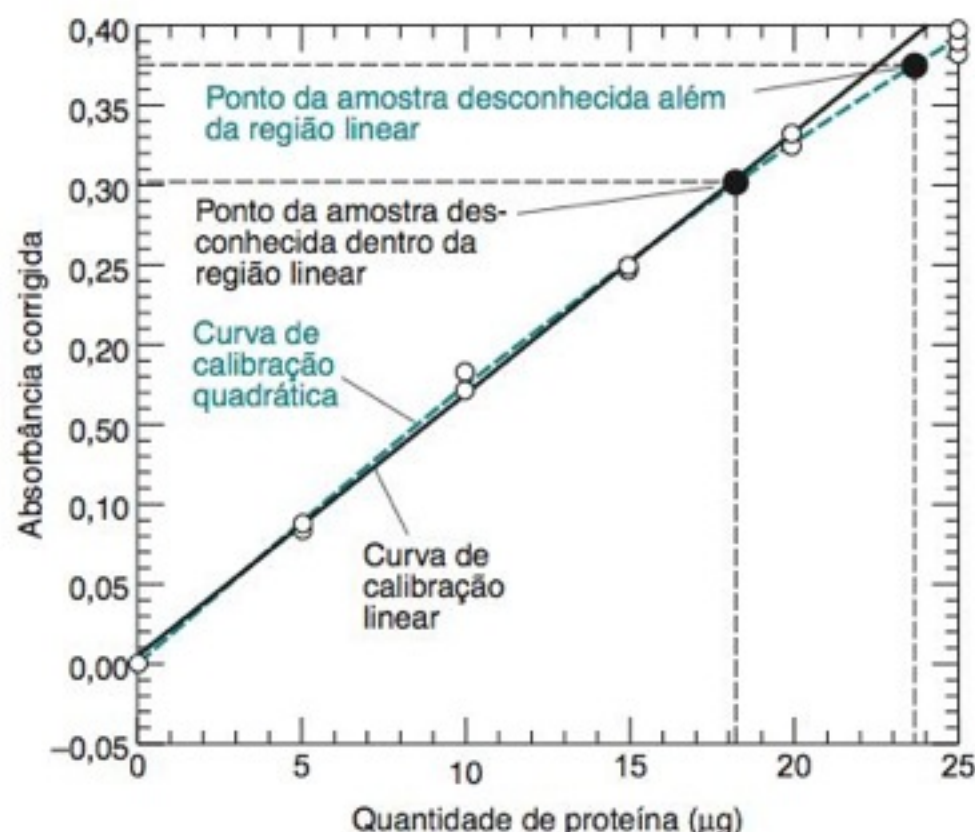


FIGURA 4-13 Curva de calibração para análise da proteína da Tabela 4-7. A equação da reta que ajusta os 14 pontos (círculos abertos) de 0 até 20 µg, calculada pelo método dos mínimos quadrados, é $y = 0,0163_0 (\pm 0,0002_2)x + 0,004_7 (\pm 0,002_6)$. O desvio-padrão de y é $s_y = 0,005_9$. A equação da curva tracejada, uma equação quadrática, que ajusta todos os 17 pontos de 0 até 25 µg, obtida por um método de mínimos quadrados não linear⁶, é $y = -1,1_7 (\pm 0,2_1) \times 10^{-4}x^2 + 0,0185_8 (\pm 0,0004_6)x - 0,0007 (\pm 0,0010)$, com $s_y = 0,004_6$.

Solução A absorbância corrigida é $0,406 - 0,104 = 0,302$, que se localiza na região linear da curva de calibração da Figura 4-13. A Equação 4-25, portanto, torna-se

$$\mu\text{g de proteína} = \frac{\text{absorbância} - 0,004_7}{0,0163_0} = \frac{0,302 - 0,004_7}{0,0163_0} = 18,2_4 \mu\text{g} \quad (4-26)$$

Pergunte a Você Mesmo Que massa de proteína produz uma absorbância corrigida de 0,250? (**Resposta:** 15,0 µg)

Preferimos procedimentos de calibração com uma **resposta linear**, em que o sinal analítico corrigido (= sinal da amostra – sinal do branco) é proporcional à quantidade de analito. Embora tentemos trabalhar na faixa linear, podemos obter resultados válidos além da região linear ($> 20 \mu\text{g}$) na Figura 4-13. A curva tracejada que passa por 25 µg de proteína vem de um ajuste por mínimos quadrados da equação $y = ax^2 + bx + c$ aos dados experimentais (Boxe 4-2).

O **intervalo** (ou a **faixa**) **linear** de um método analítico é o intervalo de concentração do analito em que a resposta é proporcional a concentração. Uma grandeza relacionada, definida na Figura 4-14, é o **intervalo dinâmico** – o intervalo de concentração em que existe uma resposta mensurável do analito, mesmo se essa resposta não for linear.

Dicas para uma Boa Experiência

Sempre faça um gráfico dos seus dados. O gráfico dá a oportunidade de se rejeitarem os dados ruins, de repetir uma medida ou de decidir que uma reta não é a função apropriada.

Não é confiável extrapolar nenhuma curva de calibração, linear ou não linear, além do intervalo de medidas dos padrões. Consequentemente, devemos medir padrões em todo o intervalo de concentração de interesse.

Recomendam-se *pelo menos* medidas de seis concentrações de calibração e duas medidas repetidas da amostra desconhecida. O procedimento mais rigoroso é fazer cada solução de calibração independente a partir de um material certificado. Evite diluições em

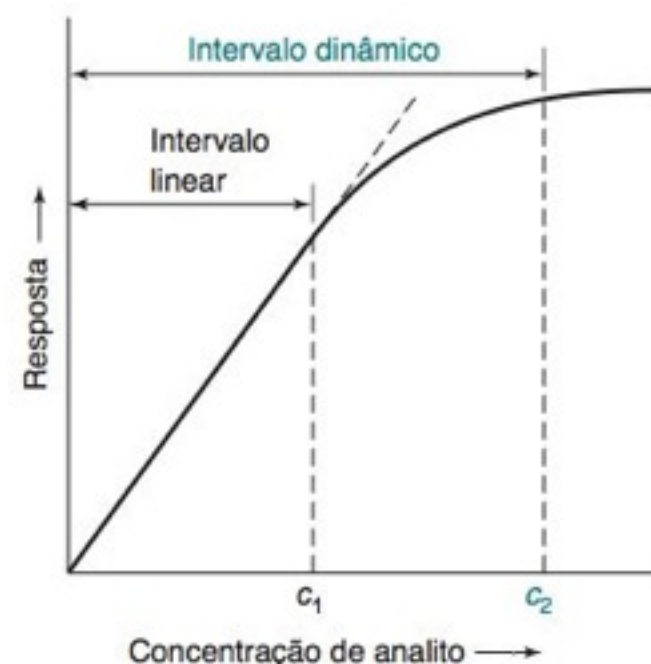


FIGURA 4-14 Curva de calibração ilustrando os intervalos linear e dinâmico.

BOXE 4-2 Uso de uma Curva de Calibração Não Linear

Considere uma amostra desconhecida cuja absorbância corrigida de 0,375 está além da região linear na Figura 4-13. Podemos ajustar todos os pontos com a equação quadrática⁶

$$y = -1,17 \times 10^{-4}x^2 + 0,01858x - 0,0007 \quad (a)$$

Para encontrar a quantidade de proteína, substitua a absorbância corrigida na Equação a:

$$0,375 = -1,17 \times 10^{-4}x^2 + 0,01858x - 0,0007$$

Esta equação pode ser rearranjada para

$$1,17 \times 10^{-4}x^2 - 0,01858x + 0,3757 = 0$$

que é uma equação quadrática da forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

cujas duas possibilidades de solução são

$$x = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad x = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Substituindo $a = 1,17 \times 10^{-4}$, $b = -0,01858$ e $c = 0,3757$ nestas equações temos

$$x = 135 \mu\text{g} \quad x = 23,8 \mu\text{g}$$

A Figura 4-13 nos diz que a escolha correta é 23,8 µg e não 135 µg.

série a partir de uma única solução de estoque. A diluição em série propaga qualquer erro sistemático presente na solução estoque. Meça experimentalmente as concentrações em ordem aleatória e não de forma consecutiva por aumento da concentração.

Propagação da Incerteza com uma Curva de Calibração

No exemplo anterior, uma amostra desconhecida com uma absorbância corrigida de $y = 0,302$ possui um teor de proteína de $x = 18,2_4 \mu\text{g}$. Qual é a incerteza no número $18,2_4$? A propagação da incerteza para ajustar a equação $y = mx + b$ (mas não $y = mx$) dá o seguinte resultado:^{1,9}

y = absorbância da amostra desconhecida
= 0,302

x_i = μg de proteína nos padrões da Tabela 4-7
= (0, 0, 0, 5,0, 5,0, 5,0, 10,0, 10,0, 10,0, 15,0,
15,0, 20,0, 20,0, 20,0, 20,0)

\bar{y} = média de 14 valores de $y = 0,161_8 \mu\text{g}$

\bar{x} = média de 14 valores de $x = 9,64_3 \mu\text{g}$

Para encontrar os valores de t que não estão na Tabela 4-2 use a função INVT do Excel. Para 12 graus de liberdade e 95% de confiança, a função INVT(0,05,12) retorna $t = 2,179$.

$$\text{Incerteza em } x (= s_x) = \frac{s_y}{|m|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{m^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (4-27)$$

onde, s_y é o desvio-padrão de y (Equação 4-20,) $|m|$ é o valor absoluto do coeficiente angular, k é o número de vezes que a amostra desconhecida é medida, n é o número de pontos (14 na Tabela 4-7), \bar{y} é valor médio de y para os pontos na curva de calibração, x_i são os valores individuais de x para os pontos na curva de calibração e \bar{x} é o valor médio de x para os pontos na curva de calibração. Para uma única medida da amostra desconhecida, $k = 1$ e a Equação 4-27 dá $s_x = \pm 0,3_9 \mu\text{g}$. Para quatro medidas da amostra desconhecida ($k = 4$) com uma absorbância média corrigida de 0,302, a incerteza é reduzida para $\pm 0,2_3 \mu\text{g}$.

O intervalo de confiança para x é $\pm t s_x$, onde t é o teste de Student (Tabela 4-2) para $n - 2$ graus de liberdade. Se $s_x = 0,2_3 \mu\text{g}$ e $n = 14$ pontos (12 graus de liberdade), o intervalo de confiança de 95% para x é $\pm t s_x = \pm (2,179)(0,2_3) = \pm 0,5_0 \mu\text{g}$.

4-9 Uma Planilha para o Método dos Mínimos Quadrados

A Figura 4-15 implementa a análise com o método dos mínimos quadrados incluindo a propagação do erro com a Equação 4-27. Entre com os valores de x e y nas colunas B e C. Selecione as células B10:C12. Entre com a fórmula “=PROJ.LIN(C4:C7,B4:B7,VERDADEIRO,VERDADEIRO)” e pressione CTRL+SHIFT+ENTER em um PC ou COMMAND(⌘)+RETURN em um Mac. PROJ.LIN retorna m , b , s_m , s_b , R^2 e s_y nas células B10:C12. Escreva as identificações das grandezas nas células A10:A12 e D10:D12, de modo que se saiba o que significam os números nas células B10:C12.

A célula B14 fornece o número de pontos com a fórmula “=CONT.NÚM(B4:B7)”. A célula B15 calcula o valor médio de y . A célula B16 calcula a soma $\sum (x_i - \bar{x})^2$ que precisamos para a Equação 4-27. Essa soma é tão comum que já existe no Excel na função chamada DESVQ, que pode ser encontrada no menu Inserir função, selecionando-se a categoria Estatística.

Entre com o valor médio medido de y para medidas repetidas da amostra desconhecida na célula B18. Na célula B19, entre com o número de medidas repetidas da amostra. A célula B20 calcula o valor de x correspondente ao valor médio medido de y . A célula B21 usa a Equação 4-27 para encontrar a incerteza (desvio-padrão) no valor de x para a amostra desconhecida. Se você quiser saber qual o intervalo de confiança para x , multiplique s_x vezes o valor da distribuição t de Student da Tabela 4-2 para $n - 2$ graus de liberdade e o nível de confiança desejado.

Sempre desejamos um gráfico para ver se os pontos da curva de calibração estão sobre uma reta. Siga as instruções da Seção 2-11 para representar graficamente os dados de calibração como um gráfico de dispersão com somente os pontos marcados (ainda não existe a reta). Para adicionar uma linha reta no Excel 2007, clique no gráfico para exibir as Ferramentas de Gráfico. Selecione a guia Layout, a seguir Linha de Tendência e Mais Opções de Linha de Tendência. Abra a janela Formatar Linha de Tendência, e em Opções de Linha de Tendência selecione Linear e Exibir Equação no Gráfico. A reta obtida pelo método dos mínimos quadrados e a sua equação aparecem no gráfico. Ainda em Opções de Linha de Tendência, é possível estender a reta para cima ou para baixo além do intervalo dos dados. A janela Formatar Linha de Tendência também permite que você selecione a cor e o estilo da reta.

Nas versões anteriores do Excel, clique em um dos pontos e todos eles serão selecionados. No menu Gráfico, selecione Adicionar Linha de Tendência. Na janela que aparece, selecione Linear. Ainda nessa mesma janela, vá para Opções e selecione Mostrar Equação no Gráfico. Um clique duplo na reta permite que você ajuste a espessura e a aparência. Um clique duplo na equação permite que você modifique o seu formato. Dê um clique duplo na reta e selecione Opções. Na seção Previsão dentro da janela, você pode estender a linha de tendência além do intervalo dos dados, para cima (Prospectiva) ou para baixo (Retrospectiva), conforme você queira.

Com um intervalo de confiança de 95% para x na Figura 4-15:

$$x \pm t s_x = 2,2325 \pm (4,303)(0,3735) \\ = 2,2 \pm 1,6$$

(graus de liberdade = $n - 2 = 2$)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Planilha de Mínimos Quadrados								
2									
3	Células Marcadas B10:C12	x	y						
4	Digite " =PROJ.LIN(C4:C7,B4:B7,	1	2						
5	VERDADEIRO,VERDADEIRO)	3	3						
6	Para PC, aperte	4	4						
7	CTRL+SHIFT+ENTER	6	5						
8	Para Mac, aperte								
9	COMMAND+RETURN	saída de PROJ.LIN:							
10	m	0,6154	1,3462	b					
11	s _m	0,0544	0,2141	s _b					
12	R ²	0,9846	0,1961	s _y					
13									
14	n =	4	B14 = CONT.VALORES (B4:B7)						
15	y-médio =	3,5	B15 = MÉDIA (C4:C7)						
16	$\Sigma(x_i - x\text{-médio})^2 =$	13	B16 = DESVQ (B4:B7)						
17									
18	y-medido =	2,72	Entrada						
19	k = Número de medidas repetidas de y =	1	Entrada						
20	x-obtido =	2,2325	B20 = (B18-C10)/B10						
21	s _x =	0,3735	B21 = (C12/B10)*RAIZ((1/B19)+(1/B14)+((B18-B15)^2)/(B10^2*B16))						

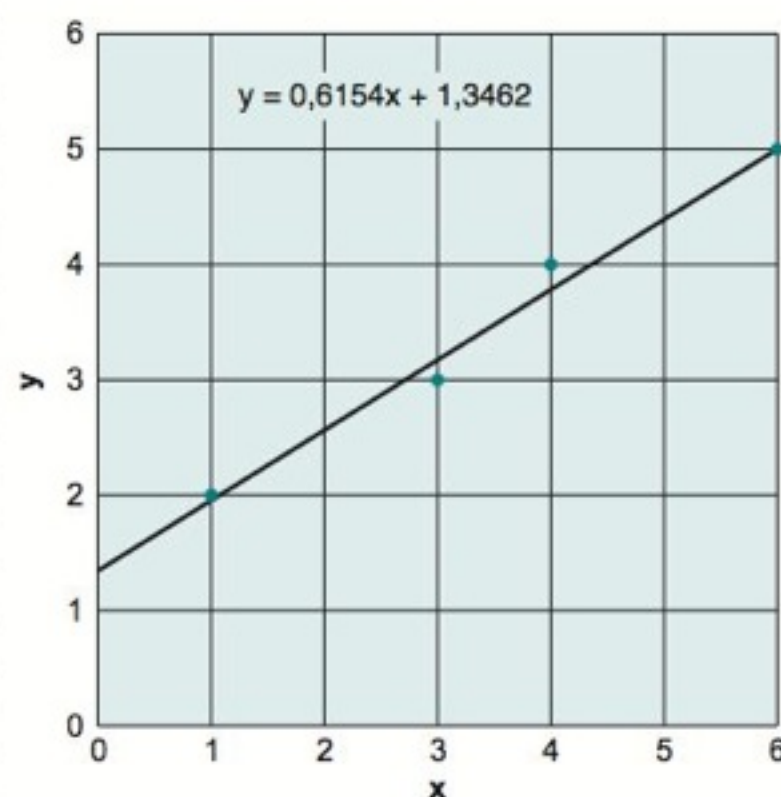


FIGURA 4-15 Planilha eletrônica para uma interpolação linear usando o método dos mínimos quadrados.

Adicionando Barras de Erro a um Gráfico

As barras de erro em um gráfico nos auxiliam no julgamento da qualidade dos dados e do ajuste da curva aos dados. Considere os dados da Tabela 4-7. Vamos fazer o gráfico da absorbância média corrigida das colunas 2 a 4 contra a massa da amostra na coluna 1. Vamos, então, adicionar barras de erro correspondentes ao intervalo de confiança de 95% para cada ponto. A Figura 4-16 lista as massas na coluna A e a absorbância corrigida na coluna B. O

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Adicionando Barra de Erro a um Gráfico							
2	Proteína	Média	Desv-pad	95%				
3	(μg)	da absorbância	da absorbância	de confiança				
4	0	0,0993	0,00058	0,0014				
5	5	0,1867	0,00153	0,0038				
6	10	0,2753	0,00577	0,0143				
7	15	0,3613	0,02658	0,0660				
8	20	0,4267	0,00289	0,0072				
9	25	0,4890	0,00656	0,0163				
10								
11	TINV(0.05,2) =	4,303						
12	t de Student (95% conf., 2 graus liberdade)							
13	Intervalo de confiança de 95%: D4 = \$B\$11*C4/RAIZ(3)							
14	Instruções para o Excel 2007:							
15	Para inserir barras de erro de y para os dados da coluna D:							
16	Clique em um ponto do gráfico para selecionar todos os pontos							
17	Em Ferramentas de Gráfico, Layout, selecione Barras de Erro							
18	Escolha Mais Opções de Barras de Erro							
19	Clique Personalizar e clique em Especificar Valor							
20	Para Valor de Erro Positivo, marque D4:D9							
21	Para Valor de Erro Negativo, marque D4:D9							
22	Clique OK e as barras de erro aparecerão no gráfico							
23	Clique em uma barra de erro do eixo x e pressione Remover para retirar todas as barras de erro do eixo x							

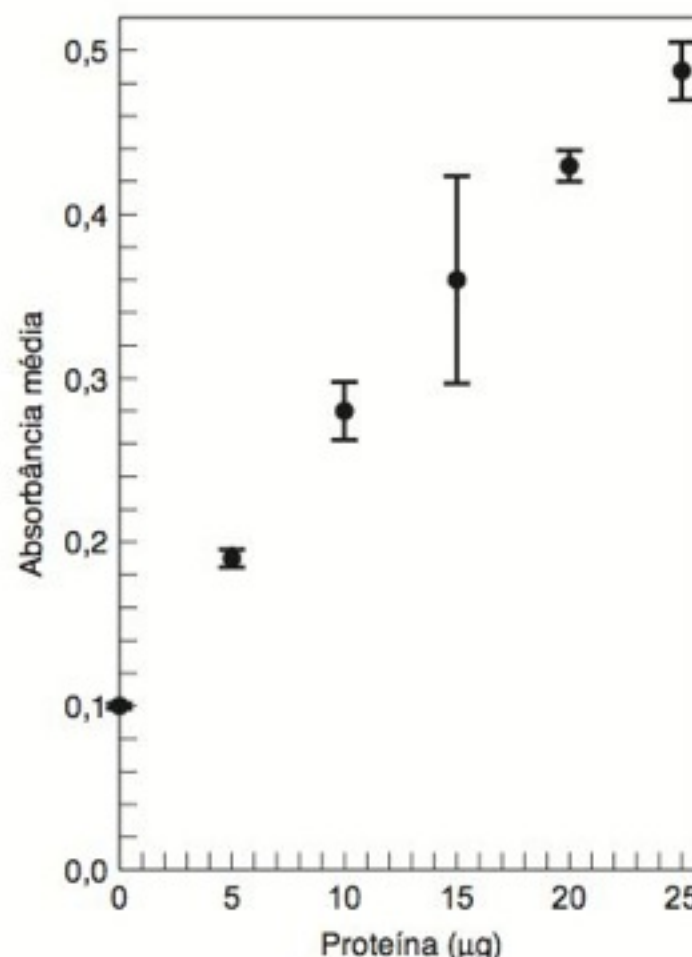


FIGURA 4-16 Adicionando barra de erro a um gráfico para um nível de confiança de 95%.

Intervalo de confiança = $\pm ts / \sqrt{n}$
 t = t de Student para 95% de confiança e
 $n - 1 = 2$ graus de liberdade
 s = desvio-padrão
 n = número de valores no cálculo da
 média = 3

desvio-padrão da absorbância é dado na coluna C. O intervalo de confiança de 95% para a absorbância é calculado na coluna D com a fórmula dada na margem. O valor do t de Student = 4,303 pode ser encontrado para 95% de confiança e $3 - 1 = 2$ graus de liberdade na Tabela 4-2. Alternativamente, podemos calcular o valor do t de Student com a função do Excel “= INVT(0,05, 2)” na célula B11. Os parâmetros para a função INVT são 0,05 para 95% de confiança e 2 para o número de graus de liberdade. O intervalo de confiança de 95% na célula D4 é calculado com a fórmula “=B\$11*C4/RAIZ(3)”. Agora você deve fazer o gráfico da absorbância média (y) na coluna B contra a massa de proteína (x) na coluna A.

Para adicionar barras de erro no Excel 2007, clicamos em um dos pontos para selecionar todos os pontos do gráfico. Em Ferramentas de Gráfico, Layout, selecione Barras de Erro e escolha Mais Opções de Barras de Erro. Na janela Formatar Barras de Erro, selecione Personalizar e clique em Especificar Valor. Para ambos Valor de Erro Positivo e Valor de Erro Negativo entre com as células D4:D9. Você apenas disse a planilha para usar os intervalos de confiança de 95% para as barras de erro. Quando você clica em OK, o gráfico apresenta barras de erro x e y . Clique em qualquer barra de erro x e selecione Remover para retirar todas as barras de erro x .

Para adicionar barras de erro nas versões anteriores do Excel, clique em um dos pontos para que todos os pontos do gráfico sejam selecionados. No menu Formatar, escolha Série de Dados Seleccionada. Selecione Barra de Erro Y e aparecerá uma janela. Clique em Personalizar. Clique na caixa de barra de erro com sinal positivo e selecione as células D4:D9. Clique agora na caixa de barra de erro com sinal negativo e selecione as células D4:D9. Com isto estamos informando ao Excel para usar os valores das células D4:D9 para o comprimento das barras de erro. Clique em OK e as barras de erro aparecerão no gráfico.

Termos Importantes

branco	determinante	média	teste de Grubbs
coeficiente angular	distribuição gaussiana	média aritmética	teste F
coeficiente linear	graus de liberdade	método dos mínimos	teste t
curva de calibração	intervalo de confiança	quadrados	valor disperso
desvio-padrão	intervalo dinâmico	resposta linear	valor t de Student
desvio-padrão da média	intervalo linear	solução-padrão	variância

Resumo

Os resultados de várias medidas de uma grandeza experimental seguem uma distribuição gaussiana. A média das medidas, \bar{x} , aproxima-se da média real, μ , à medida que o número de medidas se torna muito grande. Quanto mais ampla for a distribuição, maior será o desvio-padrão, σ . Para um número limitado, n , de medidas, uma estimativa do desvio-padrão é dada por $s = \sqrt{[\sum(x_i - \bar{x})^2]/(n-1)}$. Cerca de dois terços de todas as medidas se situam entre $\pm 1\sigma$, e 95% se situam entre 2σ . A probabilidade de se observar um valor dentro de um certo intervalo é proporcional à área desse intervalo.

Após um nível de confiança ter sido selecionado, o teste t de Student é utilizado para encontrar os intervalos de confiança ($\mu = \bar{x} \pm ts / \sqrt{n}$) e comparar os valores médios obtidos por métodos diferentes. O teste F é usado para decidir se dois desvios-padrão são significativamente diferentes um do outro. O teste de Grubbs ajuda a decidir se um dado questionável deve ser ou não descartado. É melhor repetir uma medida diversas vezes para aumentar a probabilidade de que a decisão esteja correta.


Uma curva de calibração mostra a resposta de uma análise química para quantidades conhecidas (soluções-padrão) do

analito. Quando existe uma resposta linear, o sinal analítico corrigido (= sinal da amostra – sinal do branco) é proporcional à quantidade do analito. Soluções do branco são preparadas a partir dos mesmos reagentes e solventes usados para preparar os padrões e as amostras desconhecidas, mas o branco não possui uma adição deliberada de analito. O branco nos diz a resposta do método para impurezas ou espécies interferentes presentes nos reagentes. O valor do branco é subtraído dos valores medidos para os padrões antes de construir a curva de calibração. O valor do branco é subtraído da resposta de uma amostra desconhecida antes de se calcular a quantidade do analito nessa amostra.

O método dos mínimos quadrados é usado para determinar a equação da “melhor” reta que passa através dos pontos experimentais. As Equações 4-16 a 4-18 e 4-20 a 4-22 permitem, através do método dos mínimos quadrados, a obtenção do coeficiente angular, do coeficiente linear e dos seus respectivos desvios-padrão. A Equação 4-27 estima a incerteza em x a partir de um valor medido de y com uma curva de calibração. Uma planilha eletrônica simplifica muito os cálculos utilizados no método dos mínimos quadrados.

Exercícios

4-A. Para os números 116,0; 97,9; 114,2; 106,8 e 108,3, calcule a média aritmética, o desvio-padrão, a variação e o intervalo de confiança de 90% para a média. Utilizando o teste de Grubbs, decida se o número 97,9 deve ser descartado.

4-B.  *Planilha eletrônica para obtenção do desvio-padrão.* Vamos criar uma planilha eletrônica para calcular a média e o desvio-padrão de uma coluna de números de duas maneiras diferentes. A planilha eletrônica a seguir é um modelo para esse problema.

	A	B	C	D
1	Cálculo do desvio-padrão			
2				
3		Dados = x	x médio	(x médio)^2
4		17,4		
5		18,1		
6		18,2		
7		17,9		
8		17,6		
9	soma =			
10	média =			
11	desv-pad =			
12				
13	Fórmulas:	B9 =		
14		B10 =		
15		B11 =		
16		C4 =		
17		D4 =		
18		D9 =		
19				
20	Cálculos usando funções internas:			
21	soma =			
22	média =			
23	desv-pad =			

(a) Reproduza o modelo na sua planilha eletrônica. As células B4 a B8 contêm os dados (valores de x) cuja média e desvio-padrão vamos calcular.

(b) Escreva uma fórmula na célula B9 para calcular a soma dos números de B4 a B8.

(c) Escreva uma fórmula na célula B10 para calcular o valor médio.

(d) Escreva uma fórmula na célula C4 para calcular $(x - \text{média})$, onde x está na célula B4 e a média está na célula B10. Use o comando Preencher Para Baixo para calcular os valores nas células C5 a C8.

(e) Escreva uma fórmula na célula D4 para calcular o quadrado do valor da célula C4. Use o comando Preencher Para Baixo para calcular os valores nas células D5 a D8.

(f) Escreva uma fórmula na célula D9 para calcular a soma dos números nas células D4 a D8.

(g) Escreva uma fórmula na célula B11 para calcular o desvio-padrão.

(h) Use as células B13 a B18 para documentar as suas fórmulas.

(i) Agora vamos simplificar a nossa vida usando as fórmulas existentes na planilha eletrônica. Na célula B21, escreva “=Soma(B4:B8)”, que significa encontre a soma dos números nas células B4 a B8. A célula B21 deverá mostrar o mesmo número que a célula B9. Em geral, não sabemos que funções estão disponíveis nem como escrevê-las. No Excel 2007, use o menu Fórmulas e Inserir Função para encontrar SOMA. Nas versões anteriores do Excel, encontre o menu Função dentro do menu Inserir.

(j) Selecione a célula B22. Vá para o menu Inserir, selecione Função e encontre a função Média. Quando você escreve “=Média(B4:B8)” na célula B22, este valor deverá ser o mesmo que em B10.

(k) Para a célula B23, encontre a função desvio-padrão (“=DESVPAD(B4:B8)”) e veja se o valor concorda com o da célula B11.

4-C. Use a Tabela 4-1 para este exercício. Suponha que 10.000 conjuntos de freios de automóveis tenham tido 80% de sua milhagem utilizados. A média foi de 62 700 e o desvio-padrão de 10.400 milhas.

(a) Qual é a fração de freios prevista como tendo sido 80% utilizada em menos de 40 860 milhas?

(b) Qual é a fração de freios prevista como tendo sido 80% utilizada numa milhagem entre 57 500 e 71 020 milhas?

4-D Use a função DIST.NORM para responder as questões sobre os freios descritos no Exercício 4-C:

(a) Qual é a fração de freios prevista como tendo sido 80% utilizada em menos de 45 860 milhas?

(b) Qual a fração de freios prevista como tendo sido 80% utilizada em uma milhagem entre 60 000 e 70 000 milhas?

4-E. Um ensaio confiável mostra que o conteúdo de ATP (trifosfato de adenosina) em um certo tipo de célula é de 111 $\mu\text{mol}/100 \text{ mL}$. Admita que um novo ensaio foi desenvolvido, e que forneceu os seguintes valores para análises repetidas: 117, 119, 111, 115 e 120 $\mu\text{mol}/100 \text{ mL}$ (média = 116,4). Pode-se ter uma confiança de 95% de que o resultado através do novo ensaio é diferente do valor “conhecido”?

4-F. Traços de hexacloro-hexanos tóxicos artificiais foram extraídos de sedimentos do Mar do Norte através de três metodologias diferentes. Uma já era conhecida e as outras duas eram novas. Após as extrações, os hexacloro-hexanos foram determinados por cromatografia.

Método	Concentração encontrada (pg/g)	Desvio-padrão (pg/g)	Número de repetições
Convencional	34,4	3,6	6
Procedimento A	42,9	1,2	6
Procedimento B	51,1	4,6	6

FONTE: D. Sterzenbach, B. W. Wenclawiak e V. Weigelt, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 831.

(a) As concentrações estão expressas em partes por milhão, em partes por bilhão ou em outra unidade?

(b) O desvio-padrão na metodologia B é significativamente diferente do que é obtido na metodologia convencional?

(c) A concentração média determinada pela metodologia B é significativamente diferente daquela determinada pela metodologia convencional?

(d) Responda as questões (b) e (c) fazendo a comparação com a metodologia A.

4-G. Curva de calibração. (Você pode fazer este exercício com sua calculadora, porém é mais fácil utilizar a planilha eletrônica na Figura 4-15.) No método de determinação de proteínas de Bradford, a cor de um corante varia de marrom para azul quando ele se liga a proteína. A absorbância da luz é medida.

Proteína (μg):	0,00	9,36	18,72	28,08	37,44
Absorbância em 595 nm:	0,466	0,676	0,883	1,086	1,280

- (a) Determine a equação da melhor reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados nestes pontos na forma $y = [m(\pm s_m)]x + [b(\pm s_b)]$ com um número razoável de algarismos significativos.
- (b) Construa um gráfico mostrando os dados experimentais e a reta calculada.

Problemas

Distribuição Gaussiana

4-1. Qual é a relação entre o desvio-padrão e a precisão de um procedimento? Qual é a relação entre desvio-padrão e exatidão?

4-2. Utilize a Tabela 4-1 para determinar que fração da população gaussiana está dentro dos seguintes intervalos:

- (a) $\mu \pm \sigma$ (c) $\mu a + \sigma$ (e) $-\sigma a -0,5\sigma$
 (b) $\mu \pm 2\sigma$ (d) $\mu a + 0,5\sigma$

4-3. A razão entre o número de átomos dos isótopos ^{69}Ga e ^{71}Ga , em oito amostras de fontes diferentes foi medida no sentido de se entenderem as diferenças nos valores determinados da massa atômica do gálio:

Amostra	$^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$	Amostra	$^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$
1	1,526 60	5	1,528 94
2	1,529 74	6	1,528 04
3	1,525 92	7	1,526 85
4	1,527 31	8	1,527 93

FONTE: J. W. Gramlich e L. A. Machlan, *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1788.

Determine: (a) a média aritmética, (b) o desvio-padrão e (c) a variância. (d) Escreva a média aritmética e o desvio-padrão com um número apropriado de algarismos significativos.

4-4. (a) Calcule a fração das lâmpadas na Figura 4-1 previstas para terem um tempo de vida maior que 1 005,3 h.

(b) Qual a fração das lâmpadas previstas para ter um tempo de vida entre 798,1 e 901,7 h?

(c) Use a função DIST.NORM do Excel para encontrar a fração de lâmpadas que deve ter um tempo de vida entre 800 e 900 h.

4-5. Proteínas do plasma sanguíneo de pacientes com tumores malignos nos seios diferem de proteínas de pessoas saudáveis em sua solubilidade na presença de vários polímeros. Quando os polímeros dextran e polietilenoglicol são dissolvidos em água, forma-se uma mistura de duas fases. Quando proteínas do plasma de pacientes com tumores são adicionadas, elas se distribuem de modo diferente entre as duas fases em relação as proteínas do plasma de pessoas saudáveis. O coeficiente de partição (ou distribuição) (K) para uma dada substância é dado por $K = [\text{concentração da substância na fase A}]/[\text{concentração da substância na fase B}]$. Proteínas de pessoas saudáveis têm um coeficiente de partição médio de 0,75 com um desvio-padrão de 0,07. Para as proteínas de pessoas vítimas de câncer o valor médio é 0,92 com desvio-padrão de 0,11.

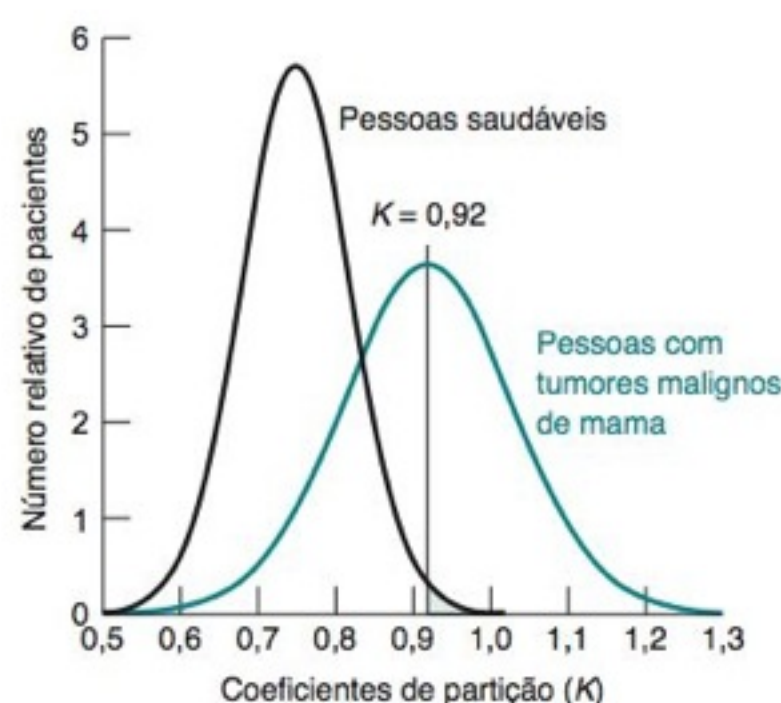
(a) Suponha que o coeficiente de partição seja usado como uma ferramenta de diagnóstico e um indicador positivo de câncer quando $K \geq 0,92$. Qual a fração de pessoas com tumores que teria uma indicação negativa, porém falsa, de câncer porque $K < 0,92$?

(b) Qual a fração de pessoas saudáveis que teria uma indicação positiva, porém falsa, de câncer? Esta é a fração de pessoas sau-

(c) Uma amostra de proteína desconhecida tem uma absorbância de 0,973. Calcule a quantidade de proteína na amostra em microgramas e estime a sua incerteza.

dáveis com $K \geq 0,92$, representada pela área marcada no gráfico abaixo. Estime uma resposta com a Tabela 4-1 e obtenha um resultado mais exato usando a função DIST.NORM no Excel.

(c) Varie o primeiro argumento da função DIST.NORM para selecionar um coeficiente de partição que identificaria 75% das pessoas com tumor. Em outras palavras, 75% dos pacientes com tumores teriam K acima do coeficiente de distribuição selecionado. Com este valor de K , qual a fração de pessoas saudáveis teria um resultado positivo, porém falso, indicando que elas possuem um tumor?



Coeficientes de distribuição de proteínas de plasma de pessoas saudáveis e de pessoas com tumores malignos de mama. [Dados extraídos de B. Y. Zaslavsky, "Bioanalytical Applications of Partitioning in Aqueous Polymer Two-Phase Systems," *Anal. Chem.*, **1992**, 54, 765A.]

4-6. A equação para a curva gaussiana na Figura 4-1 é

$$y = \frac{(\text{total de lâmpadas})(\text{horas por barra})}{s\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\bar{x})^2/2s^2}$$

onde \bar{x} é o valor médio (845,2 h), s é o desvio-padrão (94,2 h), total de lâmpadas = 4 768 e horas por barra (= 20) é a largura de cada barra no gráfico de barras na Figura 4-1. Construa uma planilha eletrônica, igual à que vem a seguir, para calcular as coordenadas da curva gaussiana da Figura 4-1 de 500 a 1 200 h em intervalos de 25 h. Observe o uso constante de parênteses na fórmula ao final da planilha eletrônica. Isto é feito para forçar o computador a fazer as operações aritméticas na ordem desejada. Use o Excel para fazer o gráfico de seus resultados.

4-7. Repita o problema anterior, mas utilize os valores de 50, 100 e 150 para o desvio-padrão. Superponha as três curvas em apenas um gráfico.

Intervalos de Confiança, Teste t , Teste F e Teste de Grubbs

4-8. Qual o significado de um intervalo de confiança?

4-9. Que fração de barras verticais na Figura 4-5a está prevista para incluir a população média (10 000) se vários experimentos forem realizados? Por que as barras do intervalo de confiança de 90% são mais compridas que as barras de 50% na Figura 4-5?

	A	B	C
1	Curvas gaussianas para lâmpadas elétricas (Figura 4-1)		
2			
3	média =	x (horas)	y (lâmpadas)
4	845,2	500	0,49
5	desv-pad =	525	1,25
6	94,2	550	2,98
7	total de lâmpadas =	600	13,64
8	4768	700	123,11
9	horas por barra =	800	359,94
10	20	845,2	403,85
11	raiz quadrada(2 pi)	900	340,99
12	2,506628	1000	104,67
13		1100	10,41
14		1200	0,34
15	Fórmula para a célula C4 =		
16	(\$A\$8*\$A\$10/(\$A\$6*\$A\$12))*		
17	EXP(-((B4-\$A\$4)^2)/(2*\$A\$6^2))		

Planilha eletrônica para o Problema 4-6

4-10. Liste os três diferentes casos que estudamos para a comparação das médias e escreva as equações utilizadas em cada caso.

4-11. A porcentagem de um aditivo na gasolina foi medida seis vezes com os seguintes resultados: 0,13; 0,12; 0,16; 0,17; 0,20 e 0,11%. Determine os intervalos de confiança de 90% e 99% para a porcentagem do aditivo.

4-12. A amostra 8 do Problema 4-3 foi analisada sete vezes, com $\bar{x} = 1,527\ 93$ e $s = 0,000\ 07$. Encontre o intervalo de confiança de 99% para a amostra 8.

4-13. Um estagiário de um laboratório médico será considerado apto a trabalhar sozinho quando seus resultados concordarem com os de um analista experiente, com um nível de confiança de 95%. Os resultados para uma análise de nitrogênio na ureia do sangue são mostrados a seguir.

Estagiário: $\bar{x} = 14,5_7$ mg/dL $s = 0,5$ mg/dL $n = 6$ amostras
Técnico experiente: $\bar{x} = 13,95$ mg/dL $s = 0,4_2$ mg/dL $n = 5$ amostras

(a) O que significa a abreviatura dL?

(b) O estagiário está apto para trabalhar sozinho?

4-14. O teor de CdSe (g/L) em nanocristais foi medido por dois métodos para seis amostras diferentes. Os dois métodos dão resultados significativamente diferentes no nível de confiança de 95%?

	Método 1	Método 2
Amostra	Redissolução anódica	Absorção atômica
A	0,88	0,83
B	1,15	1,04
C	1,22	1,39
D	0,93	0,91
E	1,17	1,08
F	1,51	1,31

FONTE: E. Kuçur, F. M. Boldt, S. Cavaliere-Jaricont, J. Ziegler e T. Nann, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 8987.

4-15. Este problema usa a rotina análise de dados do Excel usando o teste t para comparar se os dois métodos utilizados no

Problema 4-14 produzem resultados significativamente diferentes. Entre com os dados dos métodos 1 e 2 em duas colunas da planilha. No Excel 2007, encontre Análise de Dados na guia Dados. Nas versões anteriores do Excel, encontre a opção Análise de Dados no menu Ferramentas. Se a opção Análise de Dados não aparecer, siga as instruções dadas no início da Seção 4-5 para carregar este programa. Na opção Análise de Dados selecione Teste-t: Duas Amostras em Par para a Média. Siga as instruções da Seção 4-5 e a rotina vai imprimir várias informações, incluindo $t_{\text{calculado}}$, simbolizado por Est t , e t_{tabelado} , simbolizado por t crítico bicaudal. Você deve reproduzir os resultados do Problema 4-14.

4-16. Dois métodos foram empregados para medir o tempo de vida de fluorescência de um corante. Os desvios-padrão são significativamente diferentes? As médias são significativamente diferentes?

	Quantidade	Método 1	Método 2
Tempo de vida médio (ns)		1,382	1,346
Desvio-padrão (ns)		0,025	0,039
Número de medidas		4	4

FONTE: N. Boens et al., *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2137.

4-17. Os dois conjuntos de medidas do quociente $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ em um material de Referência Padrão, apresentados a seguir, são estatisticamente equivalentes?

	Método 1	Método 2
	0,082 601	0,081 83
	0,082 621	0,082 86
	0,082 589	0,082 05
	0,082 617	0,082 06
	0,082 598	0,082 15
		0,082 08

FONTE: S. Ahmed, N. Jabeen e E. ur Rehman, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4133; L. W. Green, J. J. Leppinen e N. L. Elliot, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 34.

4-18. Se uma certa quantidade foi medida quatro vezes e o desvio-padrão é de 1,0% da média, o valor real está dentro de 1,2% da média medida em um nível de confiança de 90%?

4-19. Estudantes mediram a concentração de HCl em uma solução através de diversas titulações utilizando indicadores diferentes para encontrar o ponto final da titulação.

	Concentração média de HCl (M) (\pm desvio-padrão)	Número de medidas
Azul de bromotimol	0,095 65 \pm 0,002 25	28
Vermelho de metila	0,086 86 \pm 0,000 98	18
Verde de bromocresol	0,086 41 \pm 0,001 13	29

FONTE: D. T. Harvey, *J. Chem. Ed.* **1991**, 68, 329.

A diferença entre os indicadores 1 e 2 é significativa no nível de confiança de 95%? Responda a mesma questão para os indicadores 2 e 3.

4-20. Os hidrocarbonetos no interior de um automóvel foram medidos durante viagens na autoestrada de Nova Jersey e viagens através do túnel Lincoln, que liga Nova York a Nova Jersey.¹⁰ As concentrações totais (\pm desvios-padrão) de *m*-xileno e *p*-xileno foram

Autoestrada:	31,4 ± 30,0 µg/m ³	(32 medidas)
Túnel:	52,94 ± 29,8 µg/m ³	(32 medidas)

Esses resultados diferem no nível de confiança de 95%? E no nível de confiança de 99%?

4-21. Um Material de Referência Padrão é certificado como contendo 94,6 ppm de um contaminante orgânico do solo. Suas análises deram valores de 98,6; 98,4; 97,2; 94,6 e 96,2 ppm. Estes resultados diferem do valor esperado no nível de confiança de 95%? Se for feita mais uma medida cujo resultado é 94,5, sua conclusão irá mudar?

4-22. O nitrito (NO₂⁻) foi medido por dois métodos em água de chuva e em água potável não clorada. Os resultados ± desvio-padrão (número de amostras) são

Amostra	Cromatografia gasosa	Espectrofotometria
Água da chuva	0,069 ± 0,005 mg/L (n = 7)	0,063 ± 0,008 mg/L (n = 5)
Água potável	0,078 ± 0,007 mg/L (n = 5)	0,087 ± 0,008 mg/L (n = 5)

FONTE: I. Sarudi e I. Nagy, *Talanta* **1995**, 42, 1099.

(a) Os dois métodos concordam entre si no nível de confiança de 95% tanto para a água de chuva quanto para a água potável?

(b) Para cada método, a água potável contém significativamente mais nitrito que a água de chuva (no nível de confiança de 95%)?

4-23. O valor 216 deve ser rejeitado do grupo de resultados 192, 216, 202, 195 e 204.

Mínimos Quadrados Linear

4-24. Uma reta é traçada através dos pontos (3,0, -3,87 × 10⁴), (10,0, -12,99 × 10⁴), (20,0, -25,93 × 10⁴), (30,0, -38,89 × 10⁴) e (40,0, -51,96 × 10⁴), usando o método dos mínimos quadrados. Os resultados são $m = -1,298\,72 \times 10^4$, $b = 256,695$, $s_m = 13,190$, $s_b = 323,57$ e $s_y = 392,9$. Expresse o coeficiente angular, o coeficiente linear e as suas incertezas com um número razoável de algarismos significativos.

4-25. Este é um problema de mínimos quadrados que pode ser feito a mão com o auxílio de uma calculadora. Encontre o coeficiente angular e o coeficiente linear bem como seus desvios-padrão para uma reta que passa pelos pontos (x,y) = (0, 1), (2, 2) e (3, 3). Faça um gráfico mostrando os três pontos e a reta. Coloque barras de erros (±s_y) nos pontos.

4-26. Monte uma planilha eletrônica para reproduzir os resultados da Figura 4-15. Adicione barras de erro: siga o procedimento descrito na Seção 4-9. Use s_y para o erro + e também para o erro -.

4-27. Função PROJ.LIN do Excel. Construa uma planilha eletrônica com os dados fornecidos a seguir e use a função PROJ.LIN para determinar o coeficiente angular, o coeficiente linear e seus respectivos desvios-padrão. Use o Excel para construir um gráfico mostrando os pontos e adicione uma linha de tendência. Desenhe barras de erro para ±s_y nos pontos.

x:	3,0	10,0	20,0	30,0	40,0
y:	-0,074	-1,411	-2,584	-3,750	-5,407

Curvas de Calibração

4-28. Explique a sentença “A validade de uma análise química depende fundamentalmente da medida da resposta do método analítico para padrões conhecidos”.

4-29. Suponha que um método analítico foi feito gerando uma curva de calibração linear como a mostrada na Figura 4-13. Considere ainda que a análise de uma amostra desconhecida forneceu uma absorbância que implicava em uma concentração negativa para o analito. Qual o significado desse resultado?

4-30. Usando a curva de calibração da Figura 4-13, determine a quantidade de uma amostra desconhecida de proteína que tem uma absorbância de 0,264, quando um branco tem uma absorbância de 0,095.

4-31. Considere o problema de mínimos quadrados ilustrado na Figura 4-11.

(a) Suponha que uma única nova medida produza um valor de y igual a 2,58. Determine o valor correspondente de x e a sua incerteza.

(b) Suponha que y foi medido quatro vezes e o valor médio é 2,58. Calcule a incerteza baseada em quatro medidas e não apenas em uma.

4-32. Considere a curva de calibração linear na Figura 4-13, obtida a partir das 14 absorbâncias corrigidas, vistas na região sombreada do lado direito da Tabela 4-7. Construa uma planilha eletrônica, como a da Figura 4-15, para calcular, através do método dos mínimos quadrados, a equação da reta e os desvios-padrão dos parâmetros. Suponha que foram encontrados valores de absorbância de 0,265, 0,269, 0,272 e 0,258 para quatro amostras idênticas de uma amostra desconhecida e absorbâncias de 0,099, 0,091, 0,101 e 0,097 para quatro brancos. Determine a absorbância corrigida subtraindo a média das absorbâncias das amostras do branco da média das absorbâncias da amostra desconhecida. Determine a quantidade de proteína na amostra desconhecida e sua incerteza.

4-33. Os sinais da espectrometria de massa para concentrações conhecidas de metano em H₂ são dados a seguir:

CH ₄ (vol%):	0	0,062	0,122	0,245	0,486	0,971	1,921
Sinal(mV):	9,1	47,5	95,6	193,8	387,5	812,5	1 671,9

(a) Subtraia o valor do branco (9,1) dos outros valores. Então use o método dos mínimos quadrados para determinar o coeficiente angular e o coeficiente linear bem como suas incertezas. Construa a curva de calibração.

(b) Medidas repetidas de uma amostra desconhecida forneceram os seguintes sinais: 152,1; 154,9; 153,9 e 155,1 mV, e as medidas de um branco forneceram: 8,2; 9,4; 10,6 e 7,8 mV. Subtraia o valor médio das medidas do branco do valor médio da amostra desconhecida, de modo a determinar o sinal médio corrigido para a amostra desconhecida.

(c) Determine a concentração da amostra desconhecida e a sua incerteza.

4-34. Curva de calibração não linear. Seguindo o procedimento do Boxe 4-2, determine quantos microgramas (µg) de proteína estão contidos em uma amostra com uma absorbância corrigida de 0,350 na Figura 4-13.

4-35. Curva de calibração logarítmica. Os dados de calibração, que giram em torno de cinco ordens de grandeza para uma determinação eletroquímica do p-nitrofenol, são dados na tabela a seguir. (O branco já foi subtraído da corrente medida.) Se tentarmos representar graficamente esses dados em um gráfico linear estendendo-se de 0 a 310 µg/mL e de 0 a 5 260 nA, muitos dos pontos estarão agrupados próximo à origem. Para manipular dados que se distribuem em um intervalo muito grande, usa-se um gráfico logarítmico.

<i>p</i> -Nitrofenol (μg/mL)	Corrente (nA)	<i>p</i> -Nitrofenol (μg/mL)	<i>p</i> -Nitrofenol
0,010 0	0,215	3,00	66,7
0,029 9	0,846	10,4	224
0,117	2,65	31,2	621
0,311	7,41	107	2 020
1,02	20,8	310	5 260

FONTE: Dados da Figura 4 de L. R. Taylor, *Am. Lab.*, February 1993, p. 44.

- (a) Faça um gráfico do log (corrente) contra log (concentração). Qual a faixa em que este gráfico de calibração (log-log) é linear?
- (b) Determine a equação da reta na forma $\log(\text{corrente}) = m \times \log(\text{concentração}) + b$.

(c) Determine a concentração de *p*-nitrofenol que corresponde ao sinal de 99,9 nA.

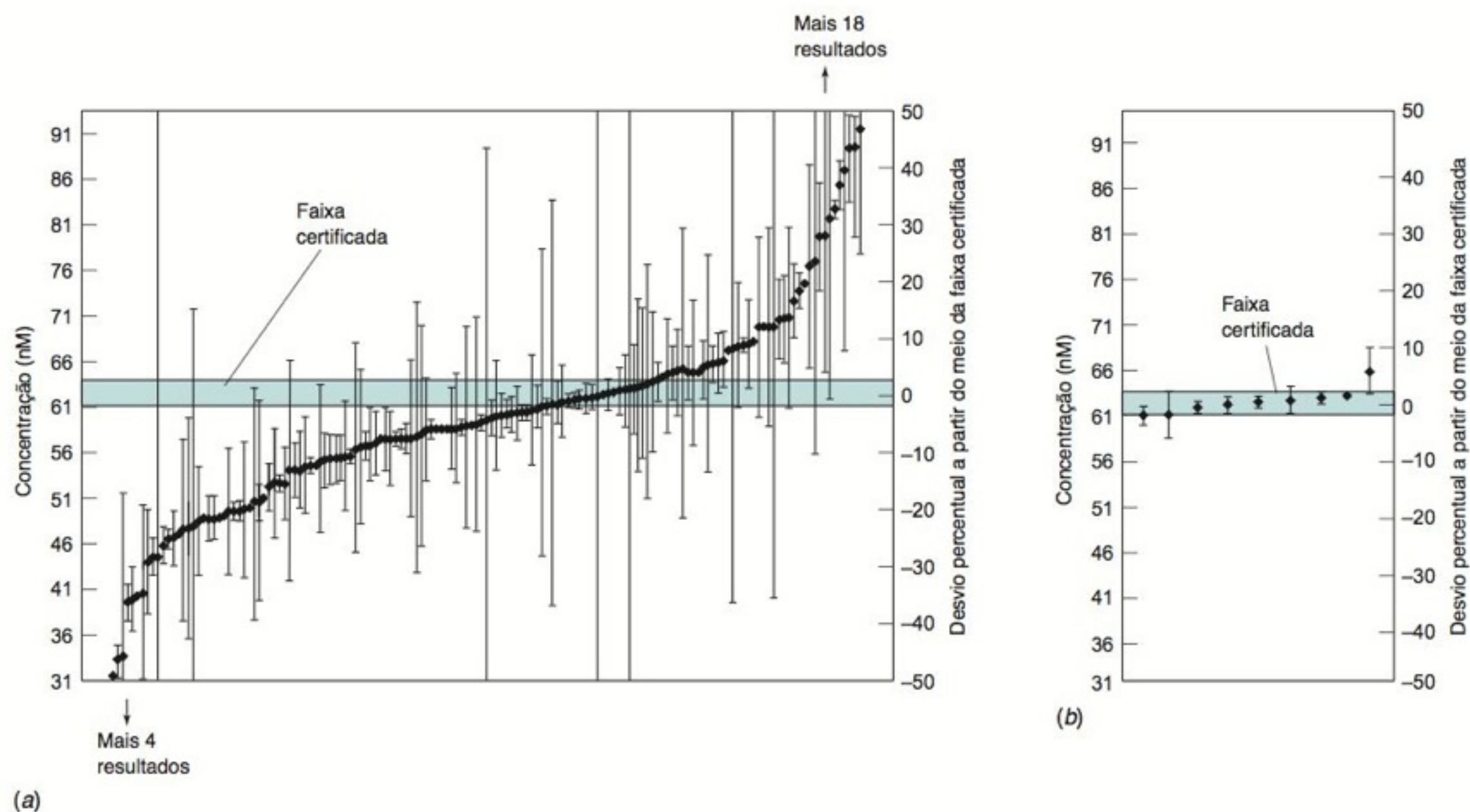
4-36. Intervalo de confiança para curva de calibração. Para usar uma curva de calibração baseada em n pontos, medimos um novo valor de y e calculamos o valor correspondente de x . A incerteza de um desvio-padrão em x , s_x , é dada pela Equação 4-27. Expressamos um *intervalo de confiança* para x usando o teste t de Student:

$$\text{Intervalo de confiança} = x \pm t s_x$$

onde t é obtido na Tabela 4-2 para $n - 2$ graus de liberdade.

Uma curva de calibração baseada em $n = 10$ pontos conhecidos foi usada para medir a concentração de proteína em uma amostra. Os resultados obtidos foram proteína = $15,2_2 (\pm 0,4_6)$ μg, onde $s_x = 0,4_6$ μg. Determine os intervalos de confiança de 90% e de 99% para esta concentração de proteína na amostra.

A NECESSIDADE DA CERTIFICAÇÃO DE QUALIDADE



(a) Determinação do teor de Pb na água de um rio feita em diferentes laboratórios. Todos os laboratórios representados neste gráfico usaram um sistema de gestão de qualidade reconhecido. (b) Resultados reproduzíveis dos institutos de medidas nacionais. [Proveniente de P. De Bièvre e P. D. P. Taylor, "Demonstration' vs. 'Designation' of Measurement Competence: The Need to Link Accreditation to Metrology", *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 368, 567.]

O Instituto de Materiais de Referência e Medidas, na Bélgica, mantém um Programa Internacional de Avaliação de Qualidade de Medidas que permite aos laboratórios participantes do projeto ter acesso à confiabilidade de suas análises. A Figura *a* mostra os resultados para chumbo em água de rio. Dos 181 laboratórios participantes, 18 relataram resultados 50% acima e 4 relataram resultados mais do que 50% abaixo do nível certificado de $62,3 \pm 1,3$ nM. Ainda que a maioria dos laboratórios tenha utilizado em seus estudos procedimentos de gestão de qualidade reconhecidos, um grande percentual dos resultados não incluiu a faixa certificada. A Figura *b* mostra que, quando a mesma água de rio foi analisada por nove diferentes institutos de medida nacional, onde mais cuidados são tomados, todos os resultados estavam próximos da faixa certificada.

Este exemplo mostra que não existem garantias de que resultados sejam confiáveis, mesmo quando obtidos por laboratórios "credenciados" usando procedimentos aceitos. Uma boa maneira de constatar a confiabilidade de um laboratório é fornecer a ele amostras "cegas" – semelhantes às amostras desconhecidas – para as quais você conhece a resposta "certa", mas o analista não. Caso o laboratório não encontre o resultado conhecido, existe algum problema. É necessária uma verificação periódica com amostras "cegas" para constatar se a confiabilidade está mantida.

Padrões de qualidade de dados:

- Empregue os dados obtidos
- Tome os dados corretos
- Conserve os dados corretos

[Nancy W. Wentworth U.S. Environmental Protection Agency.]

A certificação de qualidade indica o que fazemos para obter a resposta certa para os nossos objetivos. A resposta deve ter precisão e exatidão suficientes para subsidiar decisões futuras. É inútil gastar mais dinheiro para se obter uma resposta mais exata ou mais precisa se isso não for necessário. Este capítulo descreve informações e procedimentos básicos na certificação de qualidade² e introduz mais dois métodos de calibração. No Capítulo 4 discutimos como fazer uma curva de calibração. Neste capítulo descreveremos os métodos da *adição-padrão* e dos *padrões internos*.

5-1 Fundamentos da Certificação da Qualidade

“Suponhamos que você esteja cozinhando para alguns amigos. Enquanto prepara o molho de espaguete, você o experimenta, tempera-o e prova-o mais uma vez. Cada prova é um evento de amostragem por meio de um teste de controle de qualidade. Você pode provar todo o molho porque há apenas uma única porção de molho. Agora, suponha que você opera uma unidade industrial de molho de espaguete que faz mais de 1 000 potes por dia. Você não pode testar cada um deles, de modo que você decide provar três deles por dia, às 11, 14 e 17 h. Se os três potes passarem pelo teste, você concluirá que todos os 1 000 potes estão próprios para o consumo. Infelizmente, isso pode não ser verdadeiro, mas o risco relativo – de que um pote tenha tempero demais ou de menos – não é muito importante, porque você concorda em devolver o dinheiro de qualquer consumidor que não esteja satisfeito. Se o número de reembolsos for pequeno, digamos, 100 por ano, não há aparentemente vantagem em provar 4 potes por dia”. Haveria mais 365 testes adicionais por ano para evitar reembolsos sobre 100 potes, dando uma perda líquida de 265 potes comercializáveis.

Na química analítica, o produto não é molho de espaguete, mas sim dados brutos, dados tratados e resultados. *Dados brutos* são os valores individuais de uma quantidade medida, como as áreas dos picos de um cromatograma ou os volumes de uma bureta. *Dados tratados* são concentrações ou quantidades encontradas a partir da utilização de um procedimento de calibração para os dados brutos. *Resultados* são os efetivamente divulgados, como a média, o desvio-padrão e o intervalo de confiança, após a aplicação de métodos estatísticos aos dados tratados.

Metas

Um importante objetivo da certificação da qualidade é assegurar que os resultados satisfazem às necessidades do consumidor. Se você fabrica um fármaco cuja dose terapêutica é apenas levemente inferior à dose letal, seria muito mais cuidadoso do que se fizesse molho de espaguete. Os tipos de dados que você coleta e a forma como eles são coletados dependem de como você planeja usar tais dados. Uma balança de banheiro não precisa ter uma escala para medir massas até a faixa de miligramas, mas um comprimido de um medicamento que deve conter 2 mg do princípio ativo provavelmente não poderá conter 2 ± 1 mg. Em termos claros, o estabelecimento de **metas** concisas para os dados e para os resultados é uma etapa crucial na certificação de qualidade e ajuda a evitar o uso incorreto desses dados e resultados.

Aqui está um exemplo de uma meta. Água potável é normalmente desinfetada por cloro, que mata micro-organismos. Infelizmente, o cloro também reage com matéria orgânica presente na água para produzir “subprodutos da desinfecção” – compostos que podem causar danos aos seres humanos. Uma instalação para desinfecção planeja introduzir um novo processo de cloração e escreveu a seguinte meta analítica:

Os dados analíticos e os resultados devem ser usados para determinar se o processo modificado de cloração reduz em pelo menos 10% a formação de subprodutos de desinfecção selecionados.

Era esperado que esse novo processo reduzisse os subprodutos de desinfecção. A meta diz que a incerteza na análise tem que ser pequena o bastante para que um decréscimo de 10% nos subprodutos de desinfecção selecionados seja claramente distinguível do erro experimental. Em outras palavras, uma redução observada de 10% é real?

Especificações

Uma vez estabelecidas as metas você está apto a escrever as **especificações** indicando quão bons devem ser os números e que precauções são necessárias no procedimento analítico. Como as amostras devem ser obtidas e quantas serão necessárias? São necessárias precauções especiais para proteger as amostras e assegurar-se de que elas não se degradem? Entre as restrições práticas, tais como custo, tempo e quantidades limitadas de material disponível para análise, que níveis de exatidão e precisão satisfazem as metas? Que fração de falsos positivos ou falsos negativos é aceitável? Estas questões precisam ser respondidas por meio de especificações detalhadas.

A *certificação de qualidade começa com a amostragem*. Nós precisamos coletar amostras representativas, e o analito tem que ser preservado após a coleta da amostra. Se a nossa amostra não for representativa ou o analito for perdido após a coleta, então mesmo a análise mais exata não terá nenhum sentido.

O que queremos dizer com *falsos positivos* e *falsos negativos*? Suponhamos que você tenha de certificar que um contaminante na água potável está abaixo de um limite legal.

Citação de Ed Urbansky. A Seção 5-1 é adaptada a partir de uma descrição escrita por Ed Urbansky.

Dados brutos: medidas individuais

Dados tratados: concentrações obtidas a partir dos dados brutos pelo uso de métodos de calibração

Resultados: valores registrados após análise estatística dos dados tratados

Meta: estabelece um propósito para o qual serão usados os resultados

As especificações podem incluir

- requisitos de amostragem
- exatidão e precisão
- taxa de falsos resultados
- seletividade
- sensibilidade
- valores do branco aceitáveis
- recuperação do contaminante intencional (fortificação)
- verificação de calibração
- amostras de controle de qualidade

Sensibilidade

= coeficiente angular da curva de calibração

$$= \frac{\text{variação no sinal}}{\text{variação na concentração do analito}}$$

Adicione um pequeno volume de um padrão concentrado para evitar mudança significativa no volume da amostra. Por exemplo, ao adicionar 50,5 µL de um padrão em uma concentração de 500 µg/L a 5,00 mL da amostra, a concentração do analito aumentará de 5,00 µg/L.

Concentração final

= concentração inicial × fator de diluição

$$= \left(500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right) \left(\frac{50,5 \mu\text{L}}{5050,5 \mu\text{L}} \right) = 5,00 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$$

Um **falso positivo** indica que a concentração excede o limite legal quando, na verdade, ela se situa abaixo do limite. Um **falso negativo** diz que a concentração está abaixo do limite quando, na realidade, ela se encontra acima do limite. Mesmo procedimentos bem executados podem produzir algumas conclusões falsas devido à incerteza estatística da amostragem e da medida. Para a água potável, é mais importante ter uma menor taxa de falsos negativos do que de falsos positivos. Seria pior certificar que a água contaminada é segura do que certificar que a água pura está contaminada. O teste de drogas ilícitas em atletas é feito de modo a minimizar os falsos positivos para que um atleta inocente não seja injustamente acusado de doping. Na Seção 5-2, veremos que existe um compromisso entre falsos positivos, falsos negativos e o *limite de detecção* de um método analítico.

Na escolha de um método, nós também consideramos a seletividade e a sensibilidade. **Seletividade** (também chamada *especificidade*) significa a capacidade de distinguir o analito de outras espécies na amostra (evitando interferência). **Sensibilidade** é a capacidade de responder de forma confiável e mensurável às variações de concentração do analito. O *limite de detecção* de um método analítico tem que ser menor do que as concentrações a serem medidas.

As especificações podem incluir a exatidão e a precisão requeridas, a pureza dos reagentes, as tolerâncias para a aparelhagem, o uso de materiais padrão de referência e valores aceitáveis para os brancos. Os *materiais padrão de referência* contêm quantidades certificadas do analito em materiais que podemos vir a analisar, como sangue, carvão ou ligas metálicas. O método analítico deve produzir uma resposta aceitável próxima do nível certificado, ou algo está errado com a exatidão do método.

Os brancos indicam a interferência de outras espécies na amostra e os traços de analito encontrados nos reagentes usados na preservação, preparação e análise. Medidas frequentes de brancos também permitem detectar se analitos provenientes de amostras previamente analisadas estão contaminando as novas análises, por estarem aderidos aos recipientes ou aos instrumentos.

Um **branco de método** é uma amostra contendo todos os constituintes exceto o analito, e ele deve ser usado durante todas as etapas do procedimento analítico. Subtraímos a resposta do branco de método da resposta de uma amostra real antes de calcularmos a quantidade de analito na amostra. Um **branco para reagente** é semelhante a um branco de método, mas ele não foi submetido a todos os procedimentos de preparo da amostra. O branco de método é a estimativa mais completa da contribuição do branco para a resposta analítica.

Um **branco de campo** é semelhante a um branco de método, mas ele foi exposto ao local de amostragem. Por exemplo, para analisar partículas presentes no ar, um certo volume de ar pode ser aspirado através de um filtro, que é então digerido e analisado. Um branco de campo seria um filtro transportado para o local de coleta, na mesma embalagem do filtro utilizado na análise. O filtro a ser utilizado como branco seria retirado da embalagem no campo e colocado no mesmo tipo de recipiente selado usado para o filtro de coleta. A diferença entre os filtros é que o ar não seria aspirado através do filtro correspondente ao branco. O analito encontrado no branco de campo pode ser proveniente do ambiente do local de coleta, do ambiente encontrado durante o transporte entre o laboratório e o campo ou proveniente da maneira como foi manipulado. Compostos orgânicos voláteis encontrados durante o transporte ou no campo são possíveis contaminantes para um branco de campo.

Outro requisito de desempenho frequentemente especificado é a *recuperação do contaminante*. Às vezes a resposta do analito pode ser aumentada ou reduzida por algo presente na amostra. Empregamos o termo **matriz** para nos referirmos a qualquer componente da amostra, exceto o analito. Uma **contaminação intencional**, também chamada *fortificação*, consiste na adição de uma quantidade conhecida de analito à amostra para testar se a resposta da amostra corresponde ao esperado a partir da curva de calibração. As amostras fortificadas são analisadas da mesma forma que as desconhecidas. Por exemplo, se na água potável estiver presente nitrato na concentração de 10,0 µg/L, pode ser feita uma adição de 5,0 µg/L. Em tese, a concentração na amostra fortificada é de 15,0 µg/L. Caso um valor diferente de 15,0 µg/L seja encontrado a matriz pode estar interferindo na análise.

EXEMPLO Recuperação de um Contaminante Intencional

Na equação seguinte, C representa a concentração. Uma definição para a recuperação da substância intencionalmente adicionada é:

$$\% \text{ de recuperação} = \frac{C_{\text{amostra contaminada intencionalmente}} - C_{\text{amostra não contaminada intencionalmente}}}{C_{\text{adicionada}}} \times 100 \quad (5-1)$$

Sabe-se que em uma amostra desconhecida existem 10,0 µg de um analito por litro. Uma contaminação intencional de 5,0 µg/L foi feita em uma porção idêntica da amostra des-

conhecida. A análise da amostra modificada forneceu uma concentração de 14,6 µg/L. Determine o percentual de recuperação da substância intencionalmente adicionada.

Solução O percentual da substância adicionada encontrada na análise é

$$\% \text{ de recuperação} = \frac{14,6 \mu\text{g/L} - 10,0 \mu\text{g/L}}{5,0 \mu\text{g/L}} \times 100 = 92\%$$

Se a recuperação aceitável for especificada na faixa de 96 a 104%, então o valor de 92% é inaceitável. Algo em seu método ou nas técnicas precisa ser melhorado.

Pergunte a Você Mesmo Determine o percentual de recuperação se a amostra fortificada apresentou uma concentração de 15,3 µg/L. (**Resposta:** 106%)

Ao lidar com um grande número de amostras e replicatas, devemos realizar verificações periódicas de calibração a fim de certificar que nossos instrumentos estão funcionando corretamente e que a curva de calibração permanece válida. Em uma **verificação de calibração**, analisamos soluções formuladas para conter concentrações conhecidas de analito. A especificação pode ser, por exemplo, realizar uma verificação de calibração a cada 10 amostras. As soluções para as verificações de calibração devem ser diferentes daquelas usadas para preparar a curva de calibração original. Esta prática ajuda a verificar se os padrões para a calibração inicial foram preparados corretamente.

As **amostras para testes de desempenho** (também denominadas **amostras para controle de qualidade** ou **amostras cegas**) são uma medida do controle de qualidade que ajuda a eliminar vícios introduzidos pelo analista que conhece a concentração das amostras de verificação de calibração. Essas amostras de composição conhecida são fornecidas ao analista como se fossem desconhecidas. Os resultados então são comparados aos valores conhecidos, geralmente por meio de um gerente de certificação de qualidade. Por exemplo, o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos mantém um banco de amostras de alimentos homogeneizados para controle de qualidade, distribuindo-as como amostras desconhecidas aos laboratórios que determinam nutrientes em alimentos.³

Em conjunto, os dados brutos e os resultados dos testes de calibração, recuperação de substâncias intencionalmente adicionadas, controle de qualidade das amostras e brancos são empregados para estabelecer um padrão de exatidão. O desempenho analítico em amostras repetidas e porções repetidas de uma mesma amostra medem a precisão. A contaminação intencional (fortificação) também permite assegurar que a identificação qualitativa do analito está correta. Se você contamina intencionalmente a amostra desconhecida na Figura 0-11 com cafeína adicional e a área do pico cromatográfico não atribuído à cafeína aumentar, então você se equivocou na identificação do pico da cafeína.

Os **procedimentos de operação padrão**, que indicam quais as etapas a serem seguidas e como elas serão efetuadas, são o alicerce da avaliação da qualidade. Por exemplo, se um reagente se tornou “imprestável” por algum motivo, os experimentos de controle executados em sua rotina normal de procedimento devem detectar que algo está errado e seus resultados não devem ser divulgados. Está implícito que todos sigam os procedimentos de operação padrão. A adesão a esses procedimentos previne a tendência natural das pessoas a seguirem por atalhos baseados em suposições que nem sempre são verdadeiras.

Uma análise significativa exige uma amostra significativa que é representativa do material a ser analisado. A amostra tem de ser guardada em recipientes e em condições que não mudem as suas características químicas relevantes. Pode ser necessária uma proteção para evitar oxidação, fotodecomposição ou o crescimento de organismos. A **cadeia de custódia** é o caminho seguido por uma amostra a partir do momento em que é coletada até a hora de sua análise e, possivelmente, arquivamento. Documentos são assinados toda vez que o material muda de mãos para indicar quem é responsável pela amostra. Cada pessoa na cadeia de custódia segue um procedimento de operação padrão que está escrito, dizendo como a amostra deve ser manipulada e armazenada. Ao receber a amostra, cada novo responsável deve inspecioná-la, verificando se está dentro das condições esperadas em um recipiente adequado. Se a amostra original era um líquido homogêneo, mas contém um precipitado quando recebida, o procedimento-padrão pode indicar que você deve rejeitar a amostra.

Os procedimentos de operação padrão especificam como os instrumentos devem ser mantidos e calibrados a fim de assegurar a confiabilidade dos mesmos. Muitos laboratórios possuem suas próprias práticas-padrão, como o registro das temperaturas de refrigerado-

Os efeitos de matriz podem reduzir (Figura 5-4 e Problema 5-26) ou aumentar (Problema 5-33) a resposta ao analito.

Para padronizar a exatidão:

- testes de calibração
- recuperação da substância intencionalmente adicionada (fortificante)
- amostras de controle de qualidade
- brancos

Para padronizar a precisão:

- amostras repetidas
- porções repetidas da mesma amostra

No teste de drogas ilícitas em atletas, a cadeia de custódia implica necessariamente que a pessoa que coleta a amostra não é a mesma que a analisa. A pessoa que coleta a amostra sabe a identidade do atleta, mas o analista, não. Isso visa impedir que este último adultere deliberadamente um resultado para favorecer ou incriminar um atleta em particular ou uma equipe.

res, calibração de balanças, rotina de manutenção de instrumentos ou substituição de reagentes. Essas práticas são parte integrante do plano geral de gestão de qualidade. A razão por trás das práticas-padrão é que um dado equipamento é utilizado por muitas pessoas para diferentes análises. Nós economizamos dinheiro ao ter um programa que assegure que as necessidades mais rigorosas são atendidas.

Avaliação

A **avaliação** é o processo de (1) coletar dados para mostrar que os procedimentos analíticos estão funcionando dentro de limites especificados e (2) verificar se os resultados obtidos satisfazem as metas.

Documentação é crucial para a avaliação. Os *protocolos*-padrão fornecem instruções sobre o que tem que ser documentado e como isso deve ser feito, incluindo como gravar as informações em computadores portáteis. Para os laboratórios que dependem de manuais de práticas-padrão, é imperioso que as tarefas realizadas para cumprir os manuais sejam monitoradas e registradas. Os *gráficos de controle* (Boxe 5-1) podem ser usados para monitorar o desempenho de brancos, verificações de calibração e amostras fortificadas para inferir se os resultados se mantêm estáveis ao longo do tempo ou para comparar o trabalho de diferentes empregados. Os gráficos de controle podem também monitorar a sensibilidade ou a seletividade, especialmente se um laboratório lida com uma grande variedade de matrizes.

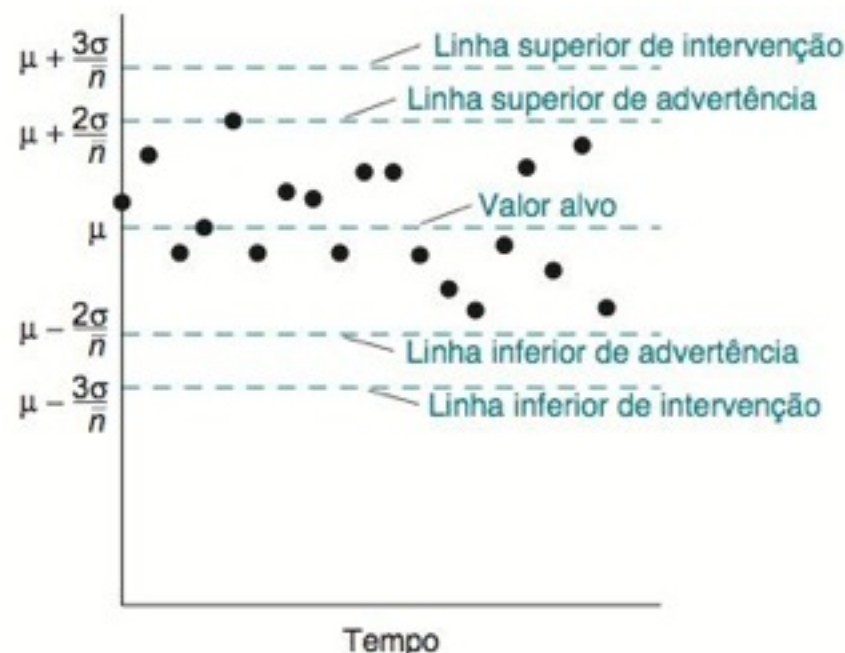
Órgãos governamentais, como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, estabelecem requisitos para a certificação da qualidade de seus próprios laboratórios e para a certificação de laboratórios externos. Os métodos-padrão publicados especificam precisão, exatidão, número de brancos, repetição de análises e testes de calibração. Para monitorar a água potável, as portarias indicam qual a frequência e quantas amostras devem ser obtidas. É necessário registro documentado para demonstrar que todos os requisitos foram atendidos. A Tabela 5-1 resume o processo de certificação de qualidade.

BOXE 5-1 Gráficos de Controle

Um **gráfico de controle** é uma representação visual dos intervalos de confiança para uma distribuição gaussiana. Um gráfico de controle rapidamente nos adverte quando uma propriedade que está sendo monitorada se afasta perigosamente para longe de um *valor alvo* desejado.

Consideremos um fabricante que produz comprimidos de vitamina C tendo μ miligramas de vitamina C por comprimido; μ é o valor alvo. Muitas análises, feitas durante longo tempo, definirão o valor de σ , o desvio-padrão da população, associado ao processo de fabricação.

Para o controle de qualidade, 25 comprimidos são removidos ao acaso da linha de produção a cada hora e analisados. O teor médio de vitamina C nos 25 comprimidos é mostrado em cada ponto do gráfico de controle visto a seguir.



Para uma distribuição gaussiana, 95,5% de todas as observações estão contidas dentro de $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$, e 99,7% estão compreendidas dentro de $\pm 3\sigma/\sqrt{n}$, onde n é o número de comprimidos ($= 25$) que são promediados a cada hora. Os limites $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$ são as *linhas de advertência*, e os limites $\pm 3\sigma/\sqrt{n}$ correspondem a *linhas de intervenção*. Esperamos que ~4,5% das medidas se localizem sobre as linhas de advertência, e que somente ~0,3% se encontrem sobre as linhas de intervenção. É muito pouco provável que observemos duas medidas consecutivas na linha de advertência (probabilidade $= 0,045 \times 0,045 = 0,0020$).

As condições descritas a seguir são consideradas tão improváveis que, se por acaso ocorrerem, devemos interromper o processo e submetê-lo a uma manutenção:

- uma única observação fora das linhas de intervenção
- 2 entre 3 medidas consecutivas se localizam entre a linha de advertência e a linha de intervenção
- 7 medidas consecutivas encontram-se acima ou abaixo da linha central
- 6 medidas consecutivas apresentam uma tendência crescente ou uma tendência decrescente
- 14 pontos consecutivos alternam-se em posições localizadas acima e abaixo, independentemente de sua localização
- uma sequência de pontos que obviamente não é aleatória

Para a avaliação da qualidade de um processo analítico um gráfico de controle pode mostrar o desvio relativo dos valores medidos das amostras de verificação de calibração ou das amostras de controle de qualidade a partir de seus valores conhecidos. Outro gráfico de controle pode mostrar a precisão de análises repetidas de amostras desconhecidas ou de padrões em função do tempo.

TABELA 5-1 Processo de certificação de qualidade

Questão	Ações
Metas Por que você deseja os dados e os resultados e como você utilizará os resultados?	<ul style="list-style-type: none">• Escreva as metas
Especificações Quão bons os números têm que ser?	<ul style="list-style-type: none">• Escreva as especificações• Selecione métodos para satisfazer as especificações• Considere amostragem, precisão, exatidão, seletividade, sensibilidade, limite de detecção, robustez, taxa de falsos resultados• Utilize brancos, contaminação intencional, verificações de calibração, amostras de controle de qualidade e gráficos de controle para monitorar o desempenho• Escreva e siga os procedimentos de operação padrão
Avaliação As especificações foram atingidas?	<ul style="list-style-type: none">• Compare os dados e os resultados com as especificações• Registre os procedimentos e mantenha os registros adequados para satisfazer as metas• Verifique se as metas foram atingidas

5-2 Validação de um Procedimento Analítico

A **validação de método** é o processo que demonstra que um método analítico é aceitável para a finalidade a que se destina.⁴ Na química farmacêutica os requisitos para a validação de método incluem estudos da *especificidade do método*, *linearidade*, *exatidão*, *precisão*, *faixa*, *limite de detecção*, *limite de quantificação* e *robustez*.

Especificidade

Especificidade é a capacidade de um método analítico em distinguir o analito de todo o resto que possa estar presente na amostra. A *eletroforese* é um método analítico no qual substâncias são separadas entre si pelas diferentes velocidades de migração quando submetidas a um forte campo elétrico. Um *eletroferograma* é o registro gráfico da resposta do detector contra o tempo em uma separação eletroforética. A Figura 5-1 mostra um eletroferograma da droga cefotaxima (pico 4) contaminada intencionalmente com 0,2% em massa de impurezas conhecidas normalmente presentes a partir da síntese. Uma exigência razoável para a especificidade pode ser que haja separação da linha de base do analito (a cefotaxima) de todas as impurezas que possam estar presentes. A *separação da linha de base* significa que o sinal do detector retorna à linha de base antes do próximo composto alcançar o detector.

Na Figura 5-1 o pico da impureza 3 não se encontra completamente separado do pico da cefotaxima. Neste caso, outro critério razoável para a especificidade podia ser que as impurezas não resolvidas em suas concentrações máximas esperadas não afetarão em mais

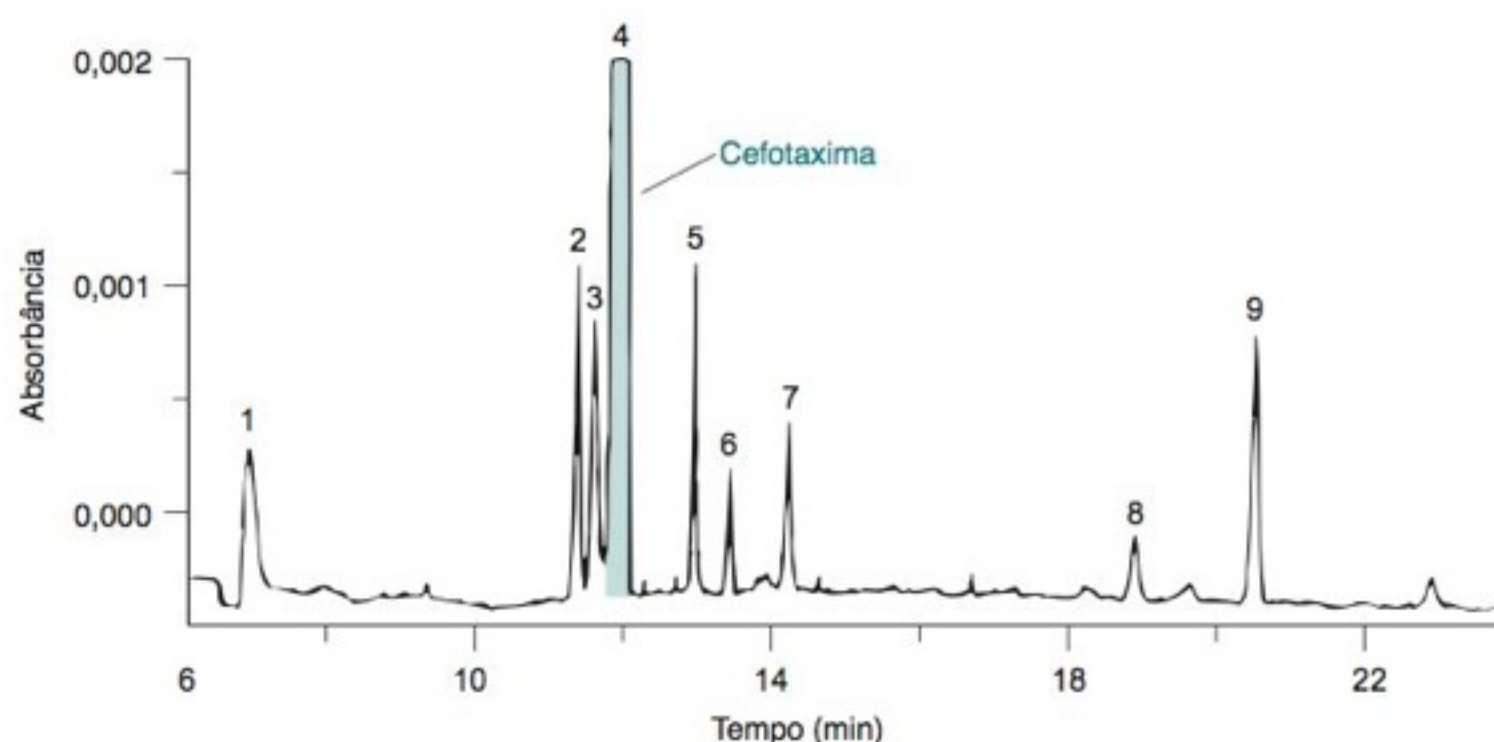



FIGURA 5-1 Eletroferograma da droga cefotaxima (pico 4) contaminada intencionalmente com impurezas conhecidas (picos 2, 3, 5-9) provenientes da síntese do fármaco. O pico 1 é um marcador para o fluxo eletrosmótico. Observam-se também pequenos picos referentes a impurezas desconhecidas. A separação foi feita por cromatografia micelar eletroforética (Seção 25-7). [De H. Fabre e K. D. Altria, "Key Points for Validating CE Methods, Particularly in Pharmaceutical Analysis", *LCGC* **2001**, 19, 498.]

de 0,5% a determinação da cefotaxima. Se estivéssemos tentando determinar as impurezas, em oposição à determinação da cefotaxima, um critério razoável para a especificidade é que todos os picos correspondentes às impurezas que tenham > 0,1% da área no eletroferograma são separados da linha de base da cefotaxima. A Figura 5-1 não satisfaz esse critério.

Quando desenvolvemos um método analítico, temos de decidir que impurezas devem ser deliberadamente adicionadas para testar a especificidade. Na análise da formulação de um fármaco, desejamos comparar o fármaco puro com uma outra amostra contendo adições de todos os possíveis subprodutos de síntese, intermediários, produtos de degradação e *excipientes*. (Excipientes são substâncias adicionadas de modo que o produto tenha a consistência e a forma desejadas.) Os produtos de degradação podem ser introduzidos por meio da sujeição do material puro ao calor, luz, umidade, ácidos, bases e oxidantes, de modo a decompor cerca de 20% do material original.

Linearidade

A **linearidade** mede o quanto uma curva de calibração segue uma linha reta, mostrando que a resposta é proporcional à quantidade de analito. Se conhecermos o valor da concentração desejada do analito na formulação de uma droga, podemos, por exemplo, verificar a linearidade da curva de calibração com cinco soluções-padrão, varrendo a faixa de 0,5 a 1,5 vez a concentração esperada do analito. Cada padrão deve ser preparado e analisado três vezes para esse objetivo. (Esse procedimento exige $3 \times 5 = 15$ amostras mais três brancos.) Para a preparação de uma curva de calibração para uma impureza, que pode estar presente, digamos, entre 0,1% e 1% em massa, temos de preparar uma curva de calibração com cinco padrões abrangendo a faixa de 0,05 a 2% em massa.

 Uma medida superficial, mas de uso muito comum, da linearidade é o *quadrado do coeficiente de correlação*, R^2 :

$$\text{Quadrado do coeficiente de correlação: } R^2 = \frac{[\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (5-2)$$

onde \bar{x} é a média de todos os valores de x e \bar{y} é a média de todos os valores de y . Uma maneira simples para determinar o valor de R^2 é por meio da função PROJ.LIN do Excel. No exemplo descrito na Seção 4-7, os valores de x e y encontram-se nas colunas A e B. A função PROJ.LIN produz uma tabela nas células E3:F5, que contém o valor de R^2 na célula E5. R^2 deve ser o mais próximo possível de 1 para representar um verdadeiro ajuste linear. Para o principal constituinte presente em uma amostra desconhecida, um valor de R^2 acima de 0,995, ou talvez, 0,999, corresponde a um bom ajuste para a maioria dos propósitos.⁵ Para os dados da Figura 4-11, que não se enquadram muito bem em uma reta, $R^2 = 0,985$.

Outro critério para testar a linearidade, é que a interseção com o eixo y da curva de calibração (após subtrair a resposta do branco para cada padrão) deve estar próxima de 0. Um grau aceitável da “proximidade do 0” pode ser 2% do valor do sinal esperado para o analito. Na determinação de impurezas que se encontram presentes em concentrações bem menores que a do constituinte principal da amostra, um valor aceitável de R^2 pode ser $\geq 0,98$ para a faixa de padrões entre 0,1 e 2% em massa e a interseção com o eixo y deve ser $\leq 10\%$ da resposta para o padrão com 2% em massa.

Exatidão

A *exatidão* define a “proximidade do valor verdadeiro”. As maneiras para verificar a exatidão incluem

1. Analisar um *material de referência-padrão* em uma matriz similar àquela da amostra desconhecida. O método usado na análise deve fornecer o valor certificado do analito no material de referência, dentro da precisão (incerteza aleatória) do método usado.
2. Comparar resultados provenientes de dois ou mais métodos analíticos diferentes. Eles devem concordar dentro da precisão esperada para cada método.
3. Analisar um branco que foi propositalmente contaminado por uma quantidade conhecida de analito. A matriz tem de ser a mesma da amostra desconhecida. Nas determinações do constituinte principal da amostra, normalmente são empregadas três amostras repetidas, cujos três níveis de concentração varrem a faixa de 0,5 a 1,5 vez o valor esperado da concentração da amostra. Nas determinações de impurezas, as adições propositas devem cobrir três níveis varrendo uma faixa de concentrações esperada de, por exemplo, 0,1 a 2% em massa.
4. Se não for possível preparar um branco com a mesma matriz da amostra desconhecida, então é apropriado que sejam feitas *adições-padrão* de analito (Seção 5-3) à amostra desconhecida. Uma análise exata determinará o valor conhecido do analito que foi adicionado.

R^2 pode ser usado como um teste de diagnóstico. Se o seu valor diminuir após um método ter sido estabelecido, existe algo de errado com o procedimento.

BOXE 5-2 A Trombeta de Horwitz: Variação na Precisão Interlaboratorial

Testes interlaboratoriais são rotineiramente empregados na validação de novos procedimentos analíticos – especialmente aqueles desenvolvidos para aplicação de normas e leis. Normalmente, de 5 a 10 laboratórios recebem amostras idênticas e o mesmo procedimento impresso. Se todos os resultados forem “semelhantes” e não existirem erros sistemáticos sérios, então o método é considerado “confiável”.

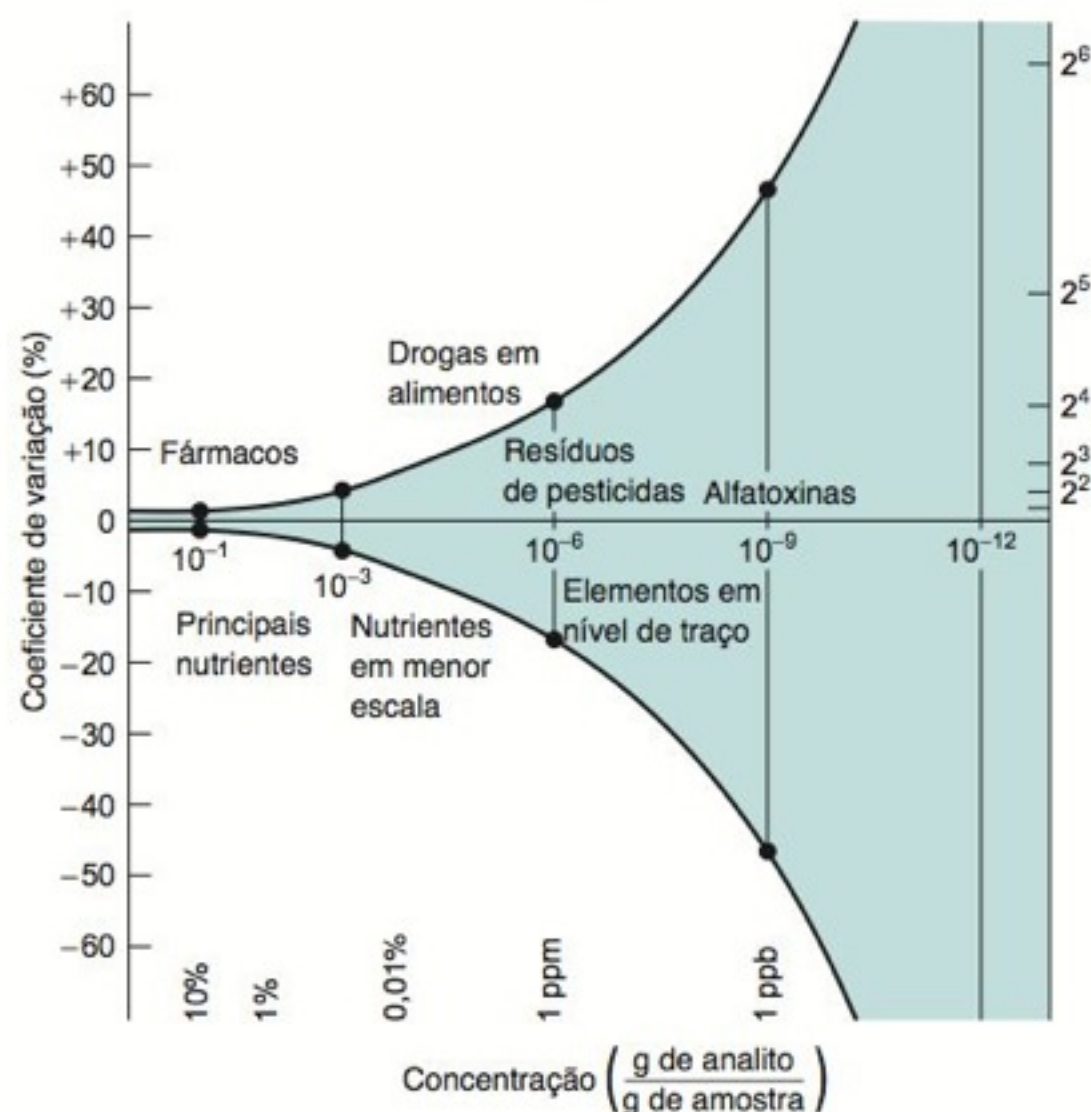
O **coeficiente de variação** é o desvio-padrão dividido pela média, normalmente expresso como uma porcentagem da média: $CV(\%) = 100 \times s/\bar{x}$. Quanto menor for o coeficiente de variação, mais preciso será o conjunto de medidas.

Na revisão de 150 estudos interlaboratoriais, onde analitos diferentes foram medidos com diferentes técnicas, foi observado que o coeficiente de variação dos valores médios relatados pelos diferentes laboratórios aumentava sempre quando a concentração do analito diminuía. Melhor, o coeficiente de variação nunca parecia ser melhor do que⁶

Curva de Horwitz: $CV(\%) \approx 2^{(1 - 0,5 \log C)}$

onde C é a fração de analito na amostra ($C = \text{g de analito/g de amostra}$). O coeficiente de variação dentro de um laboratório corresponde a metade a dois terços das variações entre os laboratórios. Resultados experimentais variaram, em relação à curva ideal, de um fator de 2 na direção vertical e de um fator de 10 na direção horizontal. De 5 a 15% de todos os resultados interlaboratoriais estavam “localizados fora” – nitidamente separados do conjunto formado pelos outros resultados. Essa incidência de localizados fora está acima da previsão estatística.

A curva de Horwitz prevê que quando a concentração de analito é de 1 ppm, o coeficiente de variação entre os laboratórios é ~16%. Quando a concentração é 1 ppb, o coeficiente de variação é próximo de 45%. Se você, leitor, por acaso, algum dia se tornar um redator de leis, procure considerar os teores aceitáveis de analito como aqueles que compensam as variações existentes entre os laboratórios. A distribuição gaussiana nos diz que ~5% das medidas encontram-se acima de $\bar{x} + 1,65s$



Coeficiente de variação de resultados interlaboratoriais em função da concentração da amostra (expressa em g de analito/g de amostra). A região sombreada é chamada de “trombeta de Horwitz” devido à forma da sua abertura. [De W. Horwitz, “Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation in Foods and Drugs,” *Anal. Chem.* **1982**, 54, 67A.]

(Seção 4-1). Se o nível desejável, para um determinado analito, for de 1,0 ppb, o valor passível de observação deve ser $1 + 1,65 \times 0,45$ ppb, ou seja, cerca de 1,7 ppb. Este nível dá origem a uma taxa de 5% de valores falsos positivos que excedem o valor permitido, mesmo quando o valor verdadeiro encontra-se abaixo de 1,0 ppb.

A contaminação proposital é o método mais comum na avaliação da exatidão, pois nem sempre materiais de referência encontram-se disponíveis e um segundo método analítico pode não estar prontamente acessível. A contaminação proposital assegura que a matriz permaneça essencialmente a mesma.

Um exemplo de uma especificação para a exatidão é que a análise identificará $100 \pm 2\%$ do valor da contaminação proposital do constituinte principal. Para uma impureza, a especificação pode ser que a identificação se situe dentro de 0,1% em massa do valor absoluto ou $\pm 10\%$ do valor relativo.

Precisão

A **precisão** é a reprodutibilidade de um resultado, normalmente expressa por meio de um desvio-padrão. Existem vários tipos de precisão.

A **precisão do instrumento**, também conhecida como **precisão de injeção**, é a reprodutibilidade observada quando a mesma quantidade de uma mesma amostra é repetidamente introduzida em um instrumento (≥ 10 vezes). As variações na precisão de injeção podem resultar da variação na quantidade injetada e na variação na resposta do instrumento.

A **precisão intrínseca** do ensaio é avaliada fazendo-se com que uma mesma pessoa, em um determinado dia de trabalho, analise várias vezes alíquotas de um material homogêneo com um mesmo equipamento. Cada análise é independente, de modo que a precisão intrínseca do ensaio nos diz o quão reprodutível o método analítico pode ser. Espera-se que a possibilidade de variação dentro do próprio ensaio seja maior do que no instrumento, pois existem mais etapas envolvidas. Exemplos de especificações que podem ser feitas é que a precisão do instrumento seja $\leq 1\%$ e que a precisão intrínseca do ensaio seja $\leq 2\%$.

Os amostradores automáticos usados na cromatografia e na espectroscopia atômica de forno de grafite têm, por exemplo, uma precisão de injeção 3 a 10 vezes melhor quando comparados com a que é atingida pelos seres humanos.

Termos que geram confusão:

Faixa linear: faixa de concentração na qual a curva de calibração é linear (Figura 4-14)

Faixa dinâmica: faixa de concentração na qual existe uma resposta mensurável

Faixa: faixa de concentração na qual a linearidade, a exatidão e a precisão atendem às especificações para o método analítico

A *precisão intermediária*, antigamente denominada *robustez*, é a variação observada quando um ensaio é feito por pessoas diferentes, em instrumentos diferentes, em dias diferentes, mas em um mesmo laboratório. Cada análise pode incorporar reagentes recentemente preparados e diferentes colunas cromatográficas.

A *precisão interlaboratorial*, também chamada *reprodutibilidade*, é a medida mais geral da reprodutibilidade quando alíquotas da mesma amostra são analisadas por pessoas diferentes, em laboratórios diferentes. A precisão interlaboratorial torna-se pior quando o teor de analito na amostra diminui (Boxe 5-2).

Faixa

Faixa é o intervalo de concentrações no qual a linearidade, a exatidão e a precisão são aceitáveis. Um exemplo para uma especificação da faixa de um componente principal de uma mistura é o intervalo de concentração onde o coeficiente de correlação R^2 é $\geq 0,995$ (uma medida de linearidade), a identificação da contaminação proposital é $100 \pm 2\%$ (uma medida da exatidão), e a precisão interlaboratorial é de $\pm 3\%$. Para uma impureza, uma faixa aceitável pode ser aquela onde o coeficiente de correlação R^2 é $\geq 0,98$, a identificação da contaminação proposital é $100 \pm 10\%$ e a precisão interlaboratorial é de $\pm 15\%$.

Limites de Detecção e Quantificação

O **limite de detecção** (também chamado de *limite inferior de detecção*) é a menor quantidade de analito “significativamente diferente” de um branco.⁷ Descreve-se a seguir um procedimento que produz um limite de detecção que tem aproximadamente 99% de probabilidade de ser maior que o branco, ou seja, apenas ~1% das amostras desprovidas do analito fornecerão um sinal maior que o limite de detecção (Figura 5-2). Dizemos que existe uma taxa de ~1% de *falsos positivos* na Figura 5-2. Vamos supor que o desvio-padrão do sinal proveniente das amostras com concentrações próximas ao limite de detecção seja comparável ao desvio-padrão proveniente dos brancos.

1. Após estimarmos o limite de detecção a partir da experiência prévia com o método, preparamos uma amostra cuja concentração seja ~1 a 5 vezes maior que o limite de detecção.
2. Medimos o sinal de n amostras repetidas ($n \geq 7$).
3. Calculamos o desvio-padrão (s) das n medidas.
4. Medimos o sinal de n amostras em branco (sem analito) e determinamos o valor médio, que chamaremos de y_{branco} .
5. O sinal mínimo detectável, que chamaremos de limite de detecção, y_{ld} , é definido como:

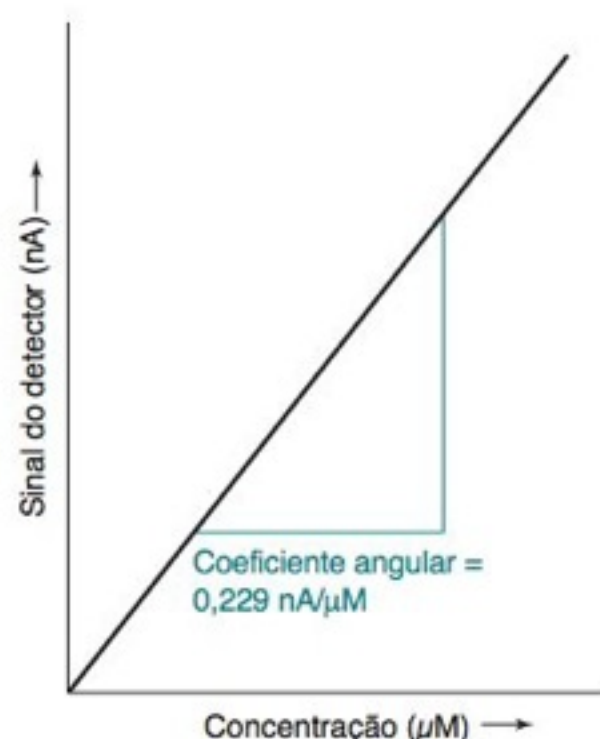
$$\text{Limite de detecção do sinal: } y_{\text{ld}} = y_{\text{branco}} + 3s \quad (5-3)$$

6. O sinal corrigido, $y_{\text{amostra}} - y_{\text{branco}}$, é proporcional à concentração da amostra:

$$\text{Linha de calibração: } y_{\text{amostra}} - y_{\text{branco}} = m \times \text{concentração da amostra} \quad (5-4)$$

onde y_{amostra} é o sinal observado para a amostra e m é o coeficiente angular da curva de calibração. A *concentração mínima detectável*, também chamada de limite de detecção, é obtida substituindo-se y_{ld} da Equação 5-3 por y_{amostra} na Equação 5-4:

$$\text{Limite de detecção: } \text{Concentração mínima detectável} = \frac{3s}{m} \quad (5-5)$$



EXEMPLO Limite de detecção

A partir de medições prévias de baixas concentrações de analito, estimou-se que o limite de detecção do sinal está na faixa de nanoamperes. Os sinais, provenientes de sete amostras idênticas com uma concentração cerca de três vezes a do limite de detecção, foram: 5,0; 5,0; 5,2; 4,2; 4,6; 6,0 e 4,9 nA. Os brancos produziram valores de 1,4; 2,2; 1,7; 0,9; 0,4; 1,5 e 0,7 nA. O coeficiente angular da curva de calibração, para as concentrações mais altas é $m = 0,229 \text{ nA}/\mu\text{M}$. (a) Determine os limites de detecção do sinal e a concentração mínima detectável. (b) Qual é a concentração do analito em uma amostra que deu um sinal de 7,0 nA?

Solução (a) Primeiramente calculamos o valor médio para os brancos e o desvio-padrão das amostras. Os Algarismos que não são significativos devem ser retidos de modo a reduzir erros de arredondamento.

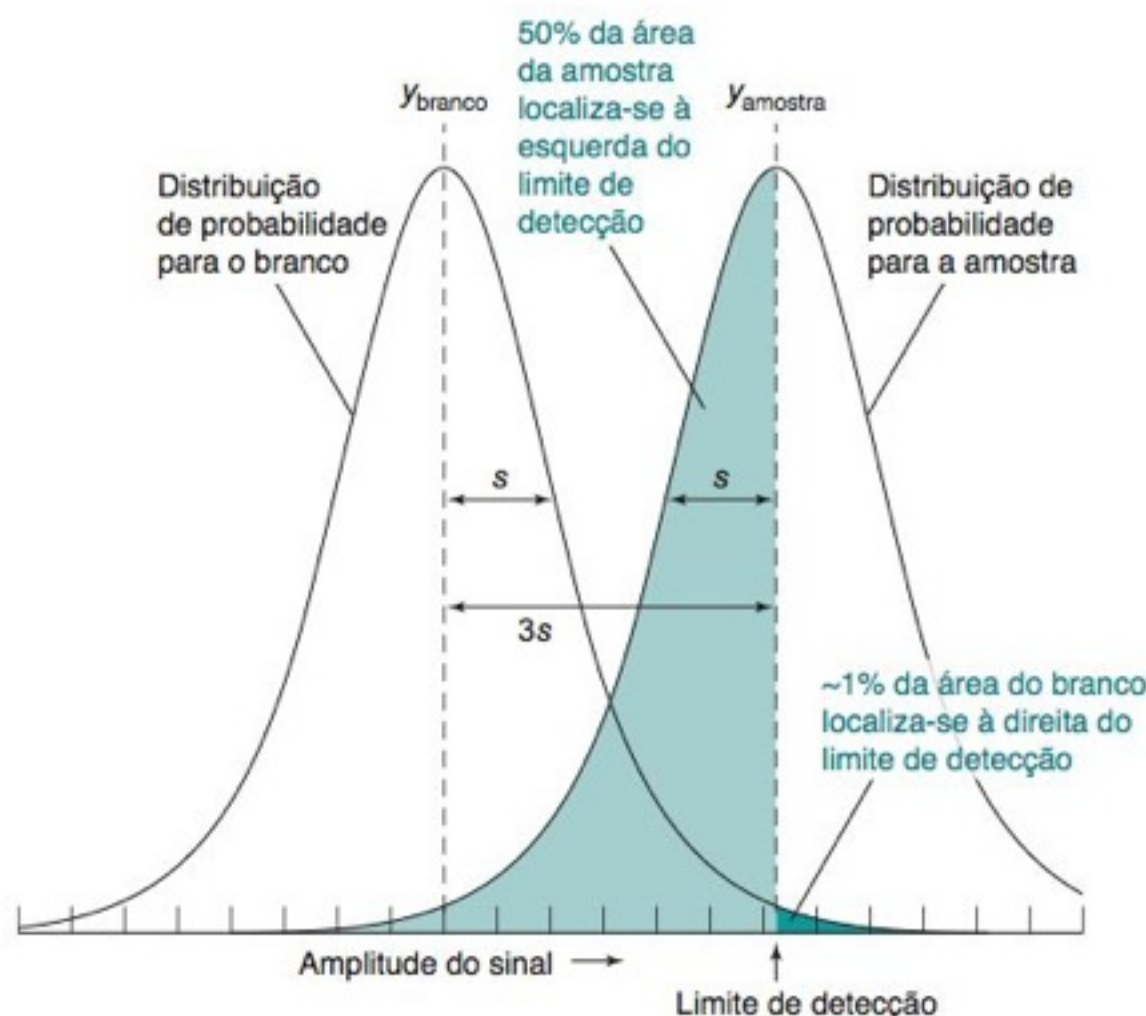


FIGURA 5-2 Limite de detecção. As curvas mostram a distribuição de medidas esperadas para um branco e uma amostra cuja concentração se situa no limite de detecção. A área de uma região qualquer é proporcional ao número de medidas naquela região. Apenas ~1% das medidas para um branco deve exceder o limite de detecção. Entretanto, 50% das medidas para uma amostra contendo um analito em seu limite de detecção estarão abaixo desse limite. Existe uma probabilidade de 1% de concluir que um branco tem analito acima do limite de detecção (*falso positivo*). Caso uma amostra contenha o analito em seu limite de detecção, existe uma probabilidade de 50% de concluir que o analito está ausente porque seu sinal está abaixo do limite de detecção (*falso negativo*). As curvas nesta figura correspondem à distribuição *t* de Student para 6 graus de liberdade, que é mais larga do que a distribuição gaussiana correspondente.

Branco: Média = $y_{\text{branco}} = 1,2_6 \text{ nA}$

Amostra: Desvio-padrão = $s = 0,5_6 \text{ nA}$

O limite de detecção do sinal é obtido da Equação 5-3:

$$y_{\text{ld}} = y_{\text{branco}} + 3s = 1,2_6 \text{ nA} + (3)(0,5_6 \text{ nA}) = 2,9_4 \text{ nA}$$

A concentração mínima detectável é obtida da Equação 5-5:

$$\text{Limite de detecção} = \frac{3s}{m} = \frac{(3)(0,5_6 \text{ nA})}{0,229 \text{ nA}/\mu\text{M}} = 7,3 \mu\text{M}$$

(b) Para determinar a concentração de uma amostra cujo sinal é 7,0 nA, utiliza-se a equação 5-4:

$$\begin{aligned} y_{\text{amostra}} - y_{\text{branco}} &= m \times \text{concentração} \\ \Rightarrow \text{Concentração} &= \frac{y_{\text{amostra}} - y_{\text{branco}}}{m} = \frac{7,0 \text{ nA} - 1,2_6 \text{ nA}}{0,229 \text{ nA}/\mu\text{M}} = 25,1 \mu\text{M} \end{aligned}$$

Teste a Você Mesmo Determine a concentração mínima detectável quando o valor médio dos brancos é 1,0₅ nA e $s = 0,6_3 \text{ nA}$. (**Resposta:** 8,3 μM)

Outra maneira comum de definir limite de detecção se baseia na equação obtida pelo método dos mínimos quadrados para a curva de calibração: limite inferior de detecção = $b + 3s_y$, onde b é o coeficiente linear e s_y é calculado por meio da Equação 4-20. Descreve-se um procedimento mais rigoroso nas notas deste Capítulo.⁸

O menor limite de detecção dado na Equação 5-5 é $3s/m$, onde s é o desvio-padrão de uma amostra com baixa concentração e m é o coeficiente angular da curva de calibração. O desvio-padrão é uma medida do *ruído* (variação aleatória) em um branco ou sinal pequeno. Quando o sinal é 3 vezes maior que o ruído ele é prontamente detectável, mas ainda é pequeno demais para uma medida exata. Um sinal dez vezes maior que o ruído é definido como o **limite inferior de quantificação**, ou a menor quantidade que pode ser medida com exatidão razoável.

$$\text{Limite de detecção} = \frac{3s}{m}$$

$$\text{Limite de quantificação} = \frac{10s}{m}$$

O símbolo \equiv significa “é definido como”.

$$\text{Limite inferior de quantificação} = \frac{10s}{m} \quad (5-6)$$

O *limite de detecção do instrumento* é obtido com medidas repetidas ($n \geq 7$) de alíquotas de uma amostra. O *limite de detecção do método*, que é maior do que o limite de detecção do instrumento, é obtido preparando-se pelo menos 7 amostras individuais, seguido de análise de cada uma delas.

O **limite de registro** é a concentração abaixo da qual as legislações consideram que um determinado analito seja relatado como “não detectado”. “Não detectado” não significa que o analito não foi observado, mas sim que ele se encontra abaixo de um nível previamente estabelecido. Os limites de registro são, pelo menos, 5 a 10 vezes maiores que os limites de detecção, de modo que a detecção do analito no limite de registro não gera ambiguidade.

Os rótulos dos alimentos embalados nos Estados Unidos devem indicar quanto de gordura *trans* está presente. Este tipo de gordura provém principalmente da hidrogenação parcial de óleo vegetal, sendo o principal componente da margarina e da gordura vegetal hidrogenada. O consumo de gordura *trans* aumenta o risco de doenças do coração, ataques cardíacos e alguns tipos de câncer. O *limite de registro* para a gordura *trans* é 0,5 g por porção. Contudo, se a concentração for $< 0,5$ g/porção, ela aparece como 0, como na Figura 5-3. Ao reduzir o tamanho da porção, um fabricante pode afirmar que o conteúdo de gordura *trans* é 0. Se seu lanche favorito é feito com gordura parcialmente hidrogenada, ele contém gordura *trans* mesmo que o rótulo diga outra coisa.

Informação Nutricional		
Porção Correspondente a 6 Biscoitos (28 g)		
Porções por Embalagem: Aproximadamente 10		
Quantidade por Porção		
Calorias 120	Calorias de Gorduras 40	
Percentual do Valor Diário de Referência (%)		
Gordura total 4,5 g		7%
Gordura Saturada 0,5 g		3%
Gordura Trans 0 g		
Gordura Poli-insaturada 2,5 g		
Gordura Monoinsaturada 1 g		
Colesterol 0 mg		0%
Sódio 150 mg		6%
Carboidratos totais 19 g		6%
Fibra Alimentar 3 g		13%
Açúcares 0 g		
Proteínas 3 g		

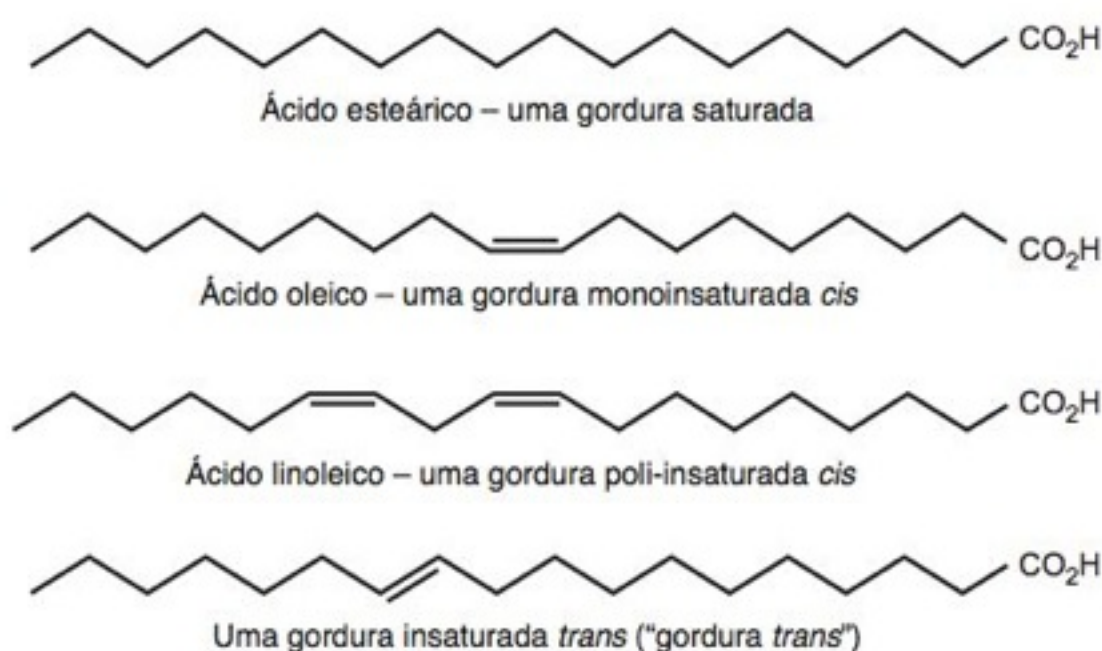


FIGURA 5-3 Rótulo nutricional de um pacote de biscoitos de água e sal. O limite de registro para a gordura *trans* é 0,5 g/porção. Qualquer quantidade inferior a essa é registrada como 0. O final do Capítulo 6 explica a simbologia utilizada para desenhar esses compostos com 18 átomos de carbono.

Robustez

Robustez é a capacidade de um método analítico não ser afetado por pequenas variações, deliberadamente feitas, nos parâmetros de operação. Por exemplo, um método cromatográfico é robusto ao continuar dando resultados aceitáveis quando são feitas pequenas variações na composição do solvente, no pH, na concentração do tampão, na temperatura, no volume de injeção e no comprimento de onda de detecção. Nos testes para robustez, a composição do solvente orgânico na fase móvel pode ser variada em, digamos, $\pm 2\%$, o pH do eluente pode ser variado em $\pm 0,1$ unidade e a temperatura da coluna em $\pm 5^\circ\text{C}$. Se resultados aceitáveis são obtidos, o procedimento escrito deve estabelecer que essas variações são toleráveis. A eletroforese capilar requer volumes de solução tão pequenos que uma determinada solução pode ser usada por muitos meses antes que seja necessário substituí-la. Portanto, a estabilidade da solução (tempo de armazenamento) é um fator a ser avaliado para a robustez.

5-3 Adição-Padrão⁹

No método da **adição-padrão**, são adicionadas quantidades conhecidas de analito à amostra desconhecida. A partir do aumento do sinal, deduzimos quanto de analito estava pre-

sente na amostra original. Este método requer que a resposta seja proporcional à concentração do analito. Assim como nas titulações, podem ser obtidas precisões maiores quando os padrões são adicionados por massa e não por volume.¹⁰

A adição-padrão é especialmente apropriada quando a composição da amostra é desconhecida ou complexa e afeta o sinal analítico. A *matriz* é tudo que existe na amostra desconhecida, além do analito. Define-se **efeito de matriz** como uma mudança no sinal analítico causado por qualquer coisa na amostra diferente do analito.

A Figura 5-4 mostra um forte efeito de matriz na análise do perclorato ClO_4^- por espectrometria de massas. Perclorato em um nível acima de $18 \mu\text{g/L}$ em água potável é um problema, pois pode reduzir a produção do hormônio da tireoide. A curva de calibração superior da Figura 5-4 foi feita a partir de soluções-padrão de ClO_4^- em água pura. A mesma análise para as soluções-padrão com as mesmas concentrações, mas utilizando a água que estava sendo analisada, mostrou uma resposta que era 15 vezes menor como se vê na curva inferior da Figura 5-4. A redução do sinal do ClO_4^- é um *efeito de matriz* atribuído a outros ânions presentes na água que está sendo analisada.

Como águas de fontes naturais distintas têm concentrações diferentes de ânions, não há uma maneira de se construir uma curva de calibração para esta análise que se aplique a mais de uma água específica. Logo, o método de adição-padrão é necessário. Quando adicionamos um pequeno volume de padrão concentrado a uma amostra desconhecida, a concentração da matriz não muda muito.

Consideramos a adição-padrão em que uma amostra com concentração inicial desconhecida de analito $[X]_i$ tem uma intensidade de sinal I_X . Então uma concentração conhecida de padrão S é adicionada a uma alíquota da amostra e um sinal I_{S+X} é observado para esta solução. A adição do padrão à amostra desconhecida muda a concentração original do analito devido à diluição. Vamos representar a concentração diluída do analito de $[X]_f$, onde f significa “final”. Representamos a concentração do padrão na solução final como $[S]_f$. (Devemos ter em mente que as espécies químicas X e S são as mesmas.)

O sinal é diretamente proporcional à concentração do analito, assim

$$\frac{\text{Concentração do analito na solução inicial}}{\text{Concentração do analito mais o padrão na solução final}} = \frac{\text{sinal da solução inicial}}{\text{sinal da solução final}}$$

Equação da adição-padrão:

$$\frac{[X]_i}{[S]_f + [X]_f} = \frac{I_X}{I_{S+X}} \quad (5-7)$$

Para um volume inicial V_0 da amostra desconhecida e para o volume adicionado V_s de padrão com concentração $[S]_i$, o volume total é $V = V_0 + V_s$ e as concentrações na Equação 5-7 são

$$[X]_f = [X]_i \left(\frac{V_0}{V} \right) \quad [S]_f = [S]_i \left(\frac{V_s}{V} \right) \quad (5-8)$$

O quociente (volume inicial/volume final), que relaciona a concentração final à concentração inicial, é chamado **fator de diluição**. Ele vem diretamente da Equação 1-3.

Expressando a concentração diluída do analito $[X]_f$ em termos da concentração inicial do analito $[X]_i$ podemos resolver para $[X]_i$, pois todo o resto da Equação 5-7 é conhecido.

EXEMPLO Adição-padrão

Um soro contendo Na^+ fornece um sinal de 4,27 mV em uma análise de emissão atômica. Então 5,00 mL de uma solução de NaCl 2,08 M foram adicionados a 95,0 mL de soro. Esse soro contaminado fornece um sinal de 7,98 mV. Encontre a concentração original de Na^+ no soro.

Solução Da Equação 5-8 a concentração final de Na^+ depois da diluição com o padrão é $[X]_f = [X]_i (V_0/V) = [X]_i (95,0 \text{ mL}/100,0 \text{ mL})$. A concentração final do padrão adicionado é $[S]_f = [S]_i (V_s/V) = (2,08 \text{ M})(5,00 \text{ mL}/100,0 \text{ mL}) = 0,104 \text{ M}$. A Equação 5-7 fica

$$\frac{[\text{Na}^+]_i}{[0,104 \text{ M}] + 0,950[\text{Na}^+]_i} = \frac{4,27 \text{ mV}}{7,98 \text{ mV}} \Rightarrow [\text{Na}^+]_i = 0,113 \text{ M}$$

Teste a Você Mesmo Se o soro contaminado fornecesse um sinal de 6,50 mV, qual seria a concentração original de Na^+ ? (**Resposta:** 0,182 M)

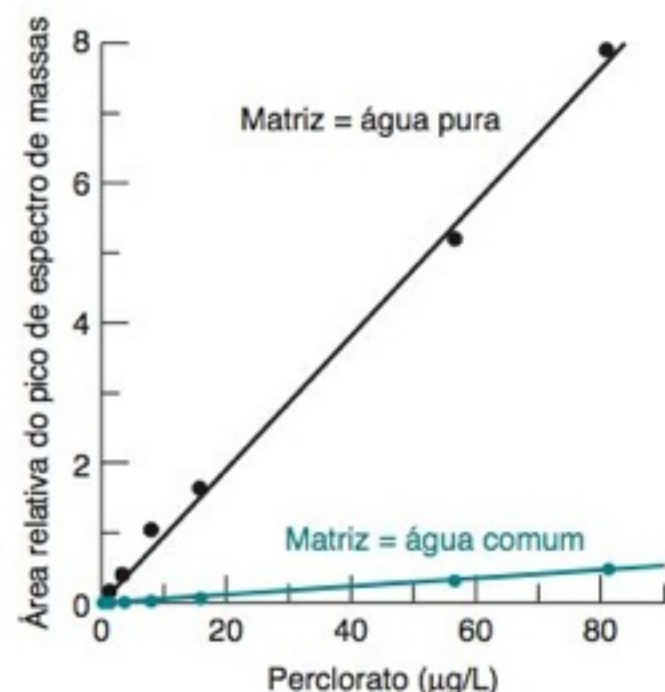


FIGURA 5-4 Curvas de calibração para perclorato em água pura e em água comum. [Adaptado de C. J. Koester, H. R. Beller e R. U. Halden, “Analysis of Perchlorate in Groundwater by Electrospray Ionization Mass Spectrometry/Mass Spectrometry,” *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 1862.]

A matriz afeta a magnitude do sinal analítico. Na adição-padrão, todas as amostras estão na mesma matriz.

Dedução da Equação 5-7:

$I_X = k[X]_f$, onde k é uma constante de proporcionalidade

$I_{S+X} = k([S]_f + [X]_f)$, onde k é a mesma constante

Dividindo uma equação pela outra, obtém-se

$$\frac{I_X}{I_{S+X}} = \frac{k[X]_f}{k([S]_f + [X]_f)} = \frac{[X]_f}{[S]_f + [X]_f}$$

Procedimento Gráfico para a Adição-Padrão a uma Solução

Existem dois métodos usuais para realizar a adição-padrão. Se a análise não consome solução, começamos com uma solução desconhecida e medimos seu sinal analítico. Então, adicionamos um pequeno volume de uma solução-padrão concentrada e medimos o sinal novamente. Adicionamos várias vezes pequenos volumes de padrão e medimos o sinal após cada adição. O padrão deve estar concentrado de modo que apenas pequenos volumes sejam adicionados à amostra e a matriz não seja apreciavelmente modificada. A adição-padrão deve aumentar o sinal analítico por um fator de 1,5 a 3. O outro método usual será descrito na próxima seção.

	A	B	C	D	E
1	Experimento de adição-padrão de Vitamina C				
2	Adição de ácido ascórbico 0,279 M a 50 mL de suco de laranja				
3					
4		$V_s =$			
5	V_o (mL) =	mL de ácido ascór-	$I(s+x) =$	função do eixo x	função do eixo y
6	50	bico adicionado	sinal (μA)	$S_i \cdot V_s / V_o$	$I(s+x) \cdot V / V_o$
7	$[S]_i$ (mM) =	0,000	1,78	0,000	1,780
8	279	0,050	2,00	0,279	2,002
9		0,250	2,81	1,395	2,824
10		0,400	3,35	2,232	3,377
11		0,550	3,88	3,069	3,923
12		0,700	4,37	3,906	4,431
13		0,850	4,86	4,743	4,943
14		1,000	5,33	5,580	5,437
15		1,150	5,82	6,417	5,954
16					
17	$D7 = \$A\$8 * B7 / \$A\6		$E7 = C7 * (\$A\$6 + B7) / \$A\6		

FIGURA 5-5 Dados para um experimento de adição-padrão com volume total variável.

A Figura 5-5 mostra os dados de um experimento no qual o ácido ascórbico (vitamina C) foi medido em suco de laranja por meio de um método eletroquímico. A corrente entre o par de eletrodos imersos no suco é proporcional à concentração de ácido ascórbico. A adição de oito padrões aumentou a corrente de 1,78 para 5,82 μA (coluna C), que se encontra no limite superior final da faixa recomendada de aumento de sinal analítico de 1,5 a 3 vezes.

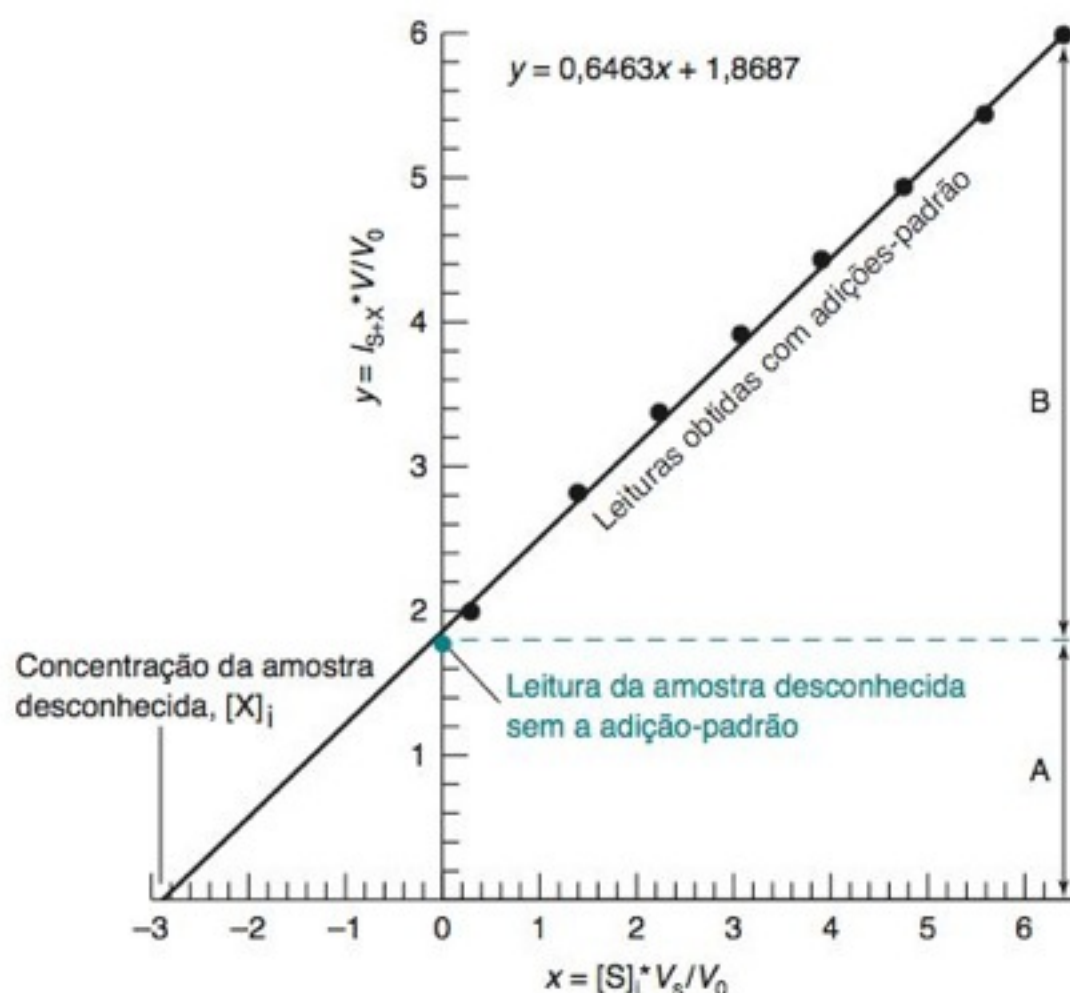


FIGURA 5-6 Tratamento gráfico do experimento de adição-padrão a uma única solução com volume total variável. Os dados provêm da Figura 5-5. As adições-padrão devem aumentar o sinal analítico entre 1,5 e 3 vezes o seu valor inicial (isto é, $B =$ de 0,5A a 2A).

A Figura 5-6 permite encontrar a concentração original na amostra desconhecida. A resposta teórica às adições é obtida substituindo-se as expressões para $[X]_i$ e $[S]_i$ da Equação 5-8 para a Equação 5-7. Após um pequeno rearranjo, nós encontramos:

Para adições-padrão sucessivas a uma solução:

$$I_{S+X} \left(\frac{V}{V_0} \right) = I_X + \frac{I_X}{[X]_i} [S]_i \left(\frac{V_s}{V_0} \right) \quad (5-9)$$

Função a ser lançada no eixo y Função a ser lançada no eixo x

Um gráfico de $I_{S+X}(V/V_0)$ (a *resposta corrigida*) no eixo y contra $[S]_i(V_s/V_0)$ no eixo x deve ser uma linha reta. Os dados representados graficamente na Figura 5-6 são calculados nas colunas D e E da Figura 5-5. O lado direito da Equação 5-9 é 0 quando $[S]_i(V_s/V_0) = -[X]_i$. A magnitude da interseção com o eixo x é a concentração *original* da amostra desconhecida, $[X]_i = 2,89 \text{ mM}$ na Figura 5-6.

A incerteza na interseção com o eixo x é¹¹

$$\text{Desvio-padrão na interseção com o eixo dos x} = \frac{s_y}{|m|} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{m^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (5-10)$$

onde s_y é o desvio-padrão de y (Equação 4-20), $|m|$ é o valor absoluto do coeficiente angular da reta obtida pelo método dos mínimos quadrados (Equação 4-16), n é o número de dados (nove, na Figura 5-6), \bar{y} é o valor médio de y para os nove pontos, x_i são os valores individuais de x para os nove pontos, e \bar{x} é o valor médio de x para os nove pontos. Para os pontos da Figura 5-6 a incerteza na interseção com o eixo x é $0,09_8 \text{ mM}$.

O intervalo de confiança é $\pm t \times$ (desvio-padrão da interseção com o eixo x), onde t é o teste t de Student (Tabela 4-2) para $n - 2$ graus de liberdade. O intervalo de confiança a 95% para a interseção na Figura 5-6 é $\pm(2,365)(0,09_8 \text{ mM}) = \pm 0,23 \text{ mM}$. O valor $t = 2,365$ foi obtido da Tabela 4-2 para $9 - 2 = 7$ graus de liberdade.

Procedimento Gráfico para Soluções Múltiplas com Volume Constante

O segundo método usual de se fazer a adição-padrão é mostrado na Figura 5-7. Volumes iguais da solução desconhecida são pipetados para vários balões volumétricos. Volumes crescentes de padrão são adicionados a cada balão, e cada um deles é diluído ao *mesmo volume final*. Cada balão contém a mesma concentração da amostra desconhecida e diferentes concentrações do padrão. Para cada balão, realiza-se uma medida do sinal analítico, I_{S+X} . O método na Figura 5-7 é necessário quando a análise consome parte da solução.

Se todas as adições-padrão forem levadas a um mesmo volume final, podemos lançar em um gráfico o sinal I_{S+X} contra a concentração do padrão diluído, $[S]_i$ (Figura 5-8). Neste

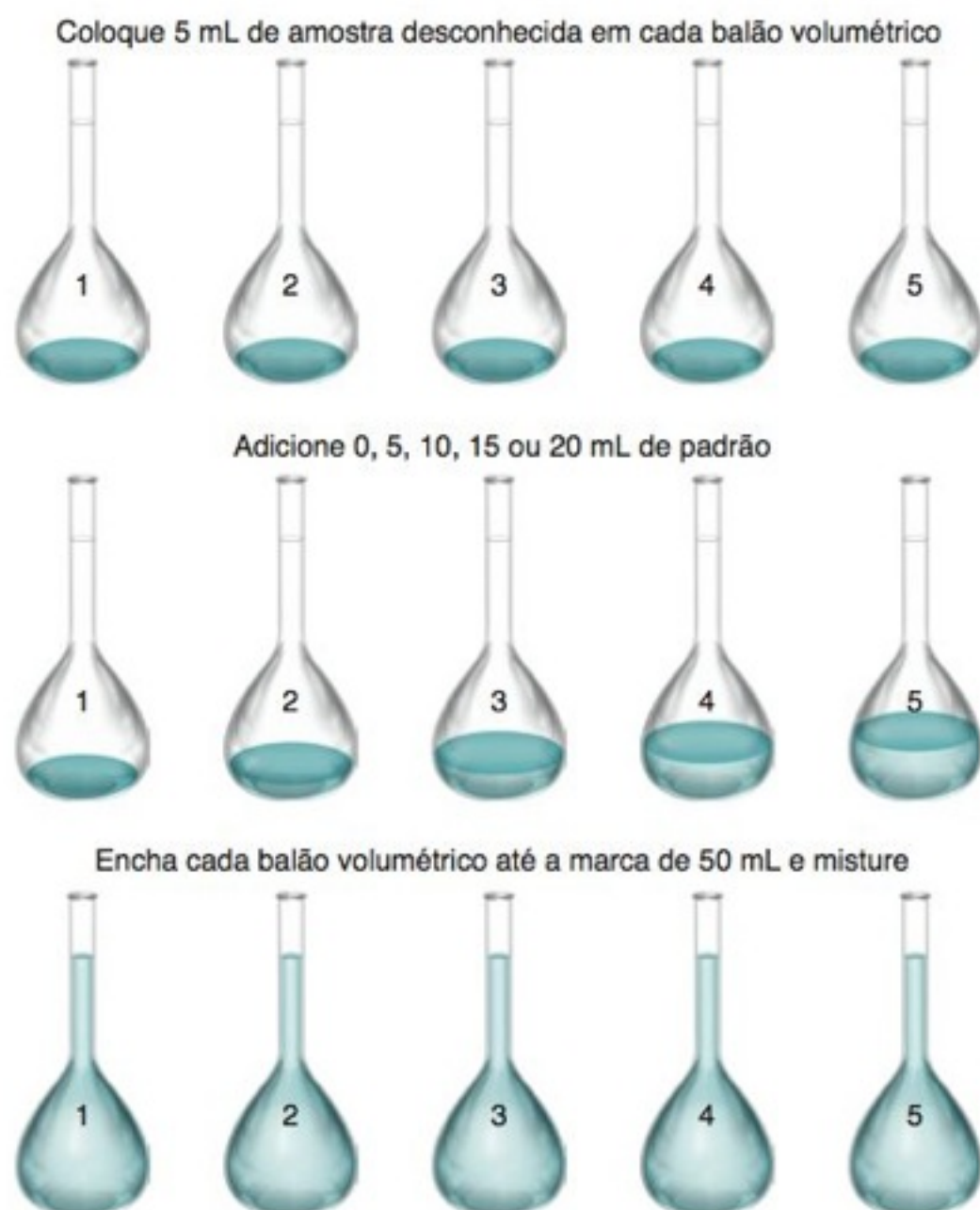


FIGURA 5-7 Experimento de adição-padrão com volume total constante.

A equação de uma reta é $y = mx + b$. A interseção com o eixo x é obtida ao se fazer $y = 0$:

$$0 = mx + b$$

$$x = -b/m$$

Sucessivas adições-padrão a uma solução:

Representação gráfica de $I_{S+X} \left(\frac{V}{V_0} \right)$ contra $[S]_i \left(\frac{V_s}{V_0} \right)$

a interseção com o eixo x é $[X]_i$

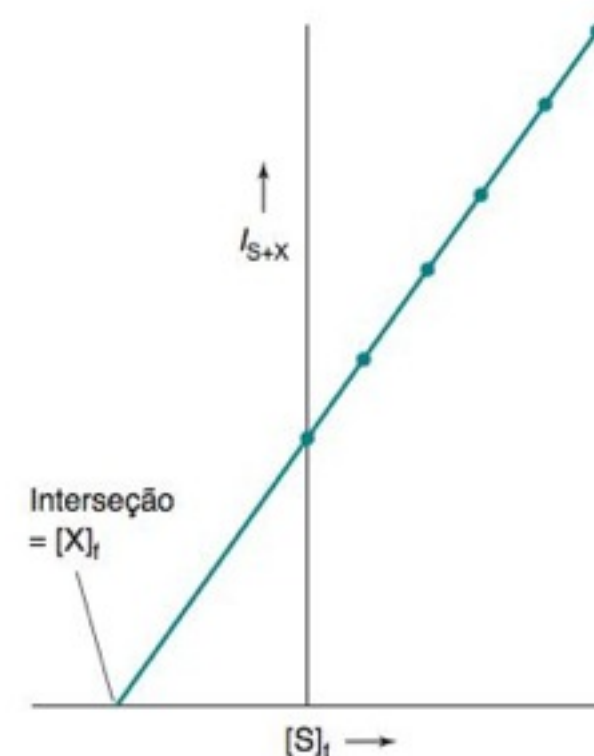


FIGURA 5-8 Tratamento gráfico do experimento de adição-padrão com volume total constante. No gráfico de I_{S+X} contra $[S]_i$, a interseção com o eixo x corresponde a $[X]_i$. As retas das Figuras 5-6 e 5-8 são derivadas da Equação 5-9.

Na *adição-padrão*, o padrão é a mesma substância que o analito. Um *padrão interno* é uma substância diferente do analito.

A premissa de que a resposta relativa de um instrumento para o analito e para o padrão permanece constante em uma faixa de concentrações tem que ser verificada.

Se o detector responde da mesma forma para o analito e para o padrão, $F = 1$. Se o detector responde duas vezes mais para o analito do que para o padrão, $F = 2$. Se o detector responde duas vezes mais para o padrão do que para o analito, $F = 0,5$.

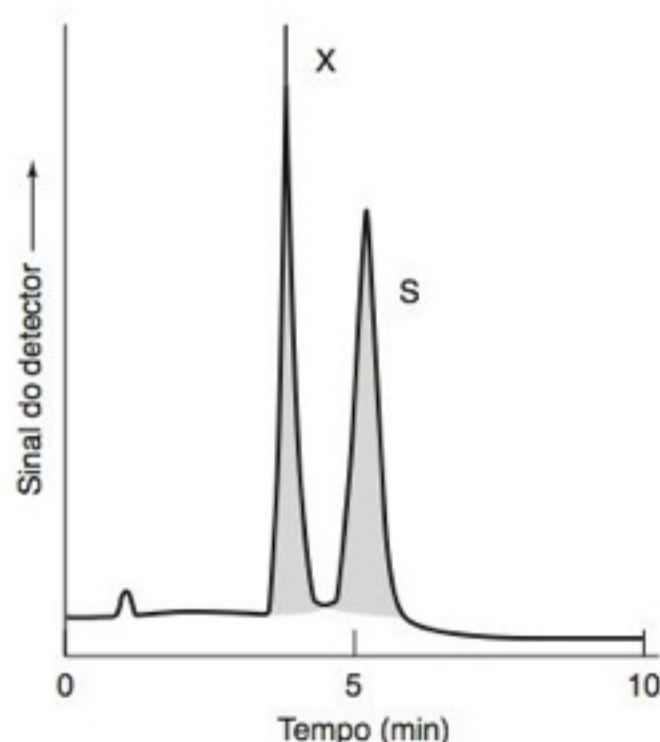


FIGURA 5-9 Separação cromatográfica de um composto desconhecido (X) do padrão interno (S). Uma quantidade conhecida de S foi adicionada à amostra desconhecida. As áreas relativas dos sinais de X e S permitem determinar a quantidade de X presente na mistura. É necessário, inicialmente, medir a resposta relativa do detector para cada composto.

caso, a interseção com o eixo x fornece a concentração *final* da amostra desconhecida, $[X]$, após diluição ao volume final de amostra. A concentração inicial da amostra desconhecida, $[X]_i$, é calculada a partir da diluição que foi feita para preparar a amostra final.

5-4 Padrões Internos

Um **padrão interno** é uma quantidade conhecida de um composto diferente do analito, que é adicionado à amostra desconhecida. O sinal do analito é comparado com o sinal do padrão interno para a determinação da quantidade do analito presente.

Os padrões internos são especialmente úteis para as análises em que a quantidade da amostra analisada, ou a resposta do instrumento, varia ligeiramente a cada análise. Por exemplo, as vazões de gás ou de líquido que variam de porcentagem em uma análise cromatográfica (Figura 0-10) podem alterar a resposta do detector. Uma curva de calibração é exata somente para o conjunto de condições em que ela foi obtida. Entretanto, a resposta *relativa* do detector ao analito e ao padrão é geralmente constante para um largo intervalo de condições. Se o sinal do padrão aumenta 8,4%, devido à variação de vazão, geralmente o sinal do analito também aumenta 8,4%. Desde que a concentração do padrão seja conhecida, a concentração correta do analito pode ser determinada. Padrões internos são usados em cromatografia, pois a pequena quantidade de amostra injetada no cromatógrafo não é reprodutível.

O uso de padrões internos é interessante quando pode ocorrer perda de amostra durante as etapas de preparação da amostra que antecedem à análise. Se uma quantidade conhecida de padrão é adicionada à amostra desconhecida antes de qualquer manipulação, a razão entre o padrão e o analito permanece constante, pois a mesma fração de cada um deles é perdida em qualquer operação.

Para usar um padrão interno, preparamos uma mistura conhecida de padrão e analito de modo a medir a resposta relativa do detector para as duas espécies. No cromatograma da Figura 5-9 a área A sob cada pico é proporcional à concentração de cada uma das espécies injetadas na coluna. Entretanto, o detector geralmente possui uma resposta diferente para cada componente. Por exemplo, se o analito (X) e o padrão interno (S) possuem concentrações de 10,0 mM, a área sob o pico que corresponde ao analito pode ser 2,30 vezes maior que a área sob o pico correspondente ao padrão. Dizemos que o **fator de resposta**, F , é 2,30 vezes maior para X do que para S.

Fator de resposta:

$$\frac{\text{Área do sinal do analito}}{\text{Concentração do analito}} = F \left(\frac{\text{área do sinal do padrão}}{\text{concentração do padrão}} \right) \quad (5-11)$$

$$\frac{A_X}{[X]} = F \left(\frac{A_S}{[S]} \right)$$

$[X]$ e $[S]$ são as concentrações de analito e de padrão *depois que eles foram misturados um com o outro*. A Equação 5-11 prevê uma resposta linear para o analito e para o padrão.

EXEMPLO Uso de um Padrão Interno

Em um experimento preliminar, uma solução contendo 0,083 7 M de X e 0,066 6 M de S fornece picos com áreas $A_X = 423$ e $A_S = 347$. (As áreas são medidas em unidades arbitrárias pelo computador do instrumento.) Para analisar a amostra desconhecida, 10,0 mL de uma solução 0,146 M de S foram adicionados a 10,0 mL da amostra desconhecida, e a mistura foi diluída a 25,0 mL em um balão volumétrico. Essa mistura forneceu o cromatograma visto na Figura 5-9, onde os picos apresentam áreas $A_X = 553$ e $A_S = 582$. Determine a concentração de X na amostra desconhecida.

Solução Usamos, inicialmente, a mistura-padrão para encontrar o fator de resposta na Equação 5-11:

$$\begin{aligned} \text{Mistura-padrão:} \quad \frac{A_X}{[X]} &= F \left(\frac{A_S}{[S]} \right) \\ \frac{423}{0,083\,7} &= F \left(\frac{347}{0,066\,6} \right) \Rightarrow F = 0,970_0 \end{aligned}$$

Na mistura da amostra mais o padrão, a concentração de S é

$$[S] = \underbrace{(0,146\,M)}_{\text{Concentração inicial}} \underbrace{\left(\frac{10,0}{25,0} \right)}_{\text{Fator de diluição}} = 0,058\,4\,M$$

Substituímos na Equação 5-11 o fator de resposta conhecido de modo a encontrar a concentração do analito na mistura:

Mistura desconhecida:

$$\frac{A_X}{[X]} = F \left(\frac{A_S}{[S]} \right)$$

$$\frac{553}{[X]} = 0,970_0 \left(\frac{582}{0,0584} \right) \Rightarrow [X] = 0,0572_1 \text{ M}$$

Como X foi diluído de 10,0 para 25,0 mL, quando a mistura com S foi preparada, a concentração original de X na amostra desconhecida é $(25,0 \text{ mL}/10,0 \text{ mL})(0,0572_1 \text{ M}) = 0,143 \text{ M}$.

Teste a Você Mesmo Suponha que as áreas dos picos da mistura conhecida foram $A_X = 423$ e $A_S = 447$. Determine a concentração de X na amostra. (**Resposta:** 0,184 M)

O fator de diluição $\frac{\text{volume inicial}}{\text{volume final}}$ converte a concentração inicial na concentração final.

5-5 Eficiência no Planejamento de Experimentos

Em geral os parâmetros operacionais precisam ser otimizados quando se desenvolve um método analítico. A maneira menos eficiente de se fazer isso é variar um parâmetro de cada vez, mantendo os demais constantes. Procedimentos mais eficientes são chamados *planejamento fatorial fracional de experimentos*¹² e *otimização simplex*.¹³ Discutiremos agora um exemplo de planejamento de experimentos com a finalidade de fornecer o máximo de informação com um número mínimo de ensaios.

Suponha que temos três soluções desconhecidas de um ácido, denominadas A, B e C. Se titulássemos cada uma delas com uma base, encontraríamos a concentração correspondente, mas não teríamos uma estimativa da incerteza. Se titulássemos cada solução três vezes, em um total de nove experimentos, encontraríamos ao final cada concentração e o seu desvio-padrão correspondente.

Um planejamento experimental mais eficiente fornece as concentrações e os desvios-padrão com menos de nove experimentos.¹⁴ Um dos vários planejamentos eficazes é mostrado na Figura 5-10. Em vez de titular cada ácido individualmente, titulamos misturas dos três ácidos. Por exemplo, na linha 5 da planilha eletrônica, uma mistura contendo 2 mL de A, 2 mL de B e 2 mL de C consumiu 23,29 mL de solução de NaOH 0,1204 M, que corresponde a 2,804 mmols de OH⁻. Na linha 6, a mistura ácida continha 2 mL de A, 3 mL de B e 1 mL de C. Outras combinações são tituladas nas linhas 7 e 8. Então, uma mistura igual à da linha 5 é titulada na linha 9. A coluna E fornece o número de mmols de base para cada titulação.

Ácidos podem ser transferidos por pipetas cujas tolerâncias são dadas na Tabela 2-4. Assim, 2 mL significa 2,000 mL com a incerteza na terceira casa decimal.

	A	B	C	D	E
1	Planejamento Experimental				
2					
3	Volumes dos ácidos desconhecidos (mL)			mL NaOH	mmol
4	A	B	C	(0,1204 M)	NaOH
5	2	2	2	23,29	2,804
6	2	3	1	20,01	2,409
7	3	1	2	21,72	2,615
8	1	2	3	28,51	3,433
9	2	2	2	23,26	2,801
10					
11			[C]	[B]	[A]
12		Molaridade	0,8099	0,4001	0,1962
13		Desv. Pad.	0,0062	0,0062	0,0062
14			0,9994	0,0130	#N/A
15			R ²	S _y	
16	Células assinaladas C12:E14				
17	Digite "= PROJ.LIN.(E5:E9,A5:C9,FALSE,TRUE)"				
18	Pressione CTRL +SHIFT+ENTER (no PC)				
19	Pressione COMMAND+RETURN (no Mac)				

FIGURA 5-10 A planilha para um planejamento de experimentos eficiente usa a rotina PROJ.LIN do Excel para ajustar a função $y = m_A x_A + m_B x_B + m_C x_C$ aos dados experimentais por meio do método dos mínimos quadrados.

Para cada experimento, o número de mmols de base consumido é igual ao número de mmols de ácido na mistura:

$$\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \cdot \text{mL} = \text{mmol} \quad \underbrace{\text{número de mmol de OH}^-}_y = \underbrace{[A]V_A}_{m_A x_A} + \underbrace{[B]V_B}_{m_B x_B} + \underbrace{[C]V_C}_{m_C x_C} \quad (5-12)$$

onde $[A]$ é a concentração do ácido A (mol/L) e V_A é o volume de A em mL. As linhas 5 a 9 da planilha correspondem às seguintes igualdades:

$$\left. \begin{aligned} 2,804 &= [A] \cdot 2 + [B] \cdot 2 + [C] \cdot 2 \\ 2,409 &= [A] \cdot 2 + [B] \cdot 3 + [C] \cdot 1 \\ 2,615 &= [A] \cdot 3 + [B] \cdot 1 + [C] \cdot 2 \\ 3,433 &= [A] \cdot 1 + [B] \cdot 2 + [C] \cdot 3 \\ 2,801 &= [A] \cdot 2 + [B] \cdot 2 + [C] \cdot 2 \end{aligned} \right\} \quad (5-13)$$

Nosso problema é encontrar os melhores valores para as molaridades $[A]$, $[B]$ e $[C]$.

Felizmente, o Excel encontrará esses valores para nós por meio do método dos mínimos quadrados através da função PROJ.LIN. Na Seção 4-7, usamos a função PROJ.LIN para encontrar os coeficientes angular e linear na equação $y = mx + b$. Na Figura 5-10 usamos PROJ.LIN para encontrar os coeficientes angulares para $y = m_A x_A + m_B x_B + m_C x_C + b$ (onde o coeficiente linear, b , é 0). Para executar PROJ.LIN, selecionamos as células C12:E14 e digitamos “=PROJ.LIN(E5:E9,A5:C9,FALSO,VERDADEIRO)”. Então pressionamos CTRL+SHIFT+ENTER em um PC ou COMMAND(⌘)+RETURN em um Mac. O primeiro argumento de PROJ.LIN, E5:E9, contém os valores de y (= número de mmols de OH^-). O segundo argumento, A5:C9, contém os valores de x (= volumes de ácido). O terceiro argumento (FALSO) diz ao computador que o coeficiente linear (b) seja zero, e o quarto argumento (VERDADEIRO) diz que os cálculos estatísticos devem ser efetuados.

O Excel encontra os coeficientes angulares através dos mínimos quadrados na linha 12 e as suas incertezas na linha 13. Esses coeficientes angulares são as molaridades $[C]$, $[B]$ e $[A]$, na ordem inversa. Assim, por exemplo, as células C12 e C13 nos indicam que a molaridade do ácido C é $0,809_9 \pm 0,006_2$ M. A incerteza é proveniente da qualidade do ajuste dos mínimos quadrados às Equações 5-13, o que está relacionado com as incertezas nos volumes e com as estimativas dos pontos de equivalência das titulações.

Precisamos de pelo menos n equações para encontrar a solução para n incógnitas. Neste exemplo, temos cinco equações (5-13), mas apenas três incógnitas ($[A]$, $[B]$ e $[C]$). As duas equações adicionais nos permitem estimar a incerteza das incógnitas. Se você realiza mais experimentos, geralmente reduzirá a incerteza da concentração. Um planejamento experimental eficiente com cinco experimentos nos deixa com uma incerteza maior do que se fizéssemos nove experimentos. Entretanto, nosso esforço cairá a quase metade com o planejamento eficiente.

Para cinco equações e três incógnitas, existem $5 - 3 = 2$ graus de liberdade. Sem graus de liberdade não há informação que permita estimar a incerteza.

Termos Importantes

adição-padrão
amostra para controle de desempenho
avaliação
branco de campo
branco de método
branco do reagente
certificação de qualidade

coeficiente de variação
contaminação intencional
efeito de matriz
especificações
faixa
faixa linear
falso negativo
falso positivo

fator de diluição
fator de resposta
gráfico de controle
limite de detecção
limite de registro
limite inferior de quantificação
matriz
metas

padrão interno
procedimento de operação
padrão
robustez
seletividade
sensibilidade
validação de método
verificação de calibração

Resumo

A certificação de qualidade consiste no que fazemos para obter a resposta certa para nosso objetivo. Começamos por estabelecer metas, a partir das quais podem ser obtidas as especificações para a qualidade dos dados. As especificações podem incluir requisitos para amostragem, exatidão, precisão, especificidade, limite de detecção, padrões e valores de branco. Para qualquer análise significativa, devemos primeiramente obter uma amostra representativa. Um branco de método contém todos os componentes exceto o analito, e esse procedimento é realizado em todas as fases do procedimento analítico. Subtraímos a resposta do branco de método da resposta da amostra real antes de calcular a quantidade de analito na amostra. Um branco de campo nos informa se o analito foi inadvertidamente obtido por exposição às condições de campo. A exatidão pode ser certificada pela análise de padrões certificados, por verificações de calibração feitas pelo analista, com contaminações intencionais feitas pelo analista e pelo emprego de amostras de controle de qualidade cegas. Os procedimentos de operação padrão escritos devem ser rigorosamente seguidos a fim de evitar modificações involuntárias no procedimento que poderiam afetar o resultado. A verificação é o processo de (1) coletar dados para mostrar que os procedimentos analíticos estão funcionando dentro de limites especificados e (2) verificar que os resultados finais atendem às metas. Os gráficos de controle podem ser usados para monitorar a exatidão, a precisão ou o desempenho do instrumento como função do tempo.

A validação do método é o processo que demonstra que um método analítico é aceitável para o fim a que se destina. Na validação de um método, demonstramos normalmente que os requisitos são atingidos para a especificidade, linearidade, exatidão, precisão, faixa, limite de detecção, limite de quantificação e robustez. A especificidade é a capacidade de distinguir o analito de qualquer outro componente da amostra. A linearidade é normalmente medida pelo quadrado do coeficiente de correlação para a curva de calibração. Os tipos de precisão incluem a precisão do instrumento, a precisão intraensaio, a precisão intermediária e, mais geralmente, a precisão interlaboratorial. A “trombeta de Horwitz” é uma relação empírica mostrando que, quanto menor for a concentração de um analito, pior será a

precisão. A faixa é o intervalo de concentração no qual a linearidade, exatidão e precisão são aceitáveis. O limite de detecção é normalmente definido como três vezes o desvio-padrão do branco. O limite inferior de quantificação corresponde a dez vezes o desvio-padrão do branco. O limite de registro é a concentração abaixo da qual as legislações consideram que um determinado analito seja relatado como “não detectado”, mesmo quando ele é observado. A robustez é a capacidade de um método analítico de não ser afetado por pequenas mudanças nos parâmetros de operação.

Na adição-padrão, adiciona-se uma quantidade conhecida de analito a uma amostra desconhecida para aumentar a sua concentração de uma quantidade conhecida. As adições-padrão são especialmente úteis quando os efeitos de matriz são importantes. Um efeito de matriz é a variação no sinal analítico causada por qualquer outra coisa na amostra que não seja o analito. Devemos ser capazes de usar a Equação 5-7 para calcular a quantidade de analito em um experimento de adição-padrão. Para adições-padrão múltiplas a uma única solução, usamos a Equação 5-9 para fazer o gráfico da Figura 5-6, onde a interseção com o eixo x fornece a concentração do analito. Para soluções múltiplas preparadas até o mesmo volume final, emprega-se o gráfico ligeiramente diferente na Figura 5-8. A Equação 5-10 fornece a incerteza na interseção com o eixo x em ambos os gráficos.

Um padrão interno é uma quantidade conhecida de um composto, diferente do analito, que é adicionado à amostra desconhecida. O sinal do analito é comparado com o sinal do padrão interno de modo a determinar a quantidade de analito presente. Padrões internos são especialmente úteis quando a quantidade de amostra analisada não é reprodutível, quando a resposta do instrumento varia de análise para análise ou quando perdas de amostra ocorrem durante o preparo da amostra. O fator de resposta na Equação 5-11 é a resposta relativa do detector ao analito e ao padrão.

Um planejamento de experimentos eficiente reduz o número de experimentos necessários para se obter as informações necessárias e uma estimativa da incerteza nessas informações. A tendência é que quanto menor o número de experimentos realizados, maior a incerteza nos resultados.

Exercícios

5-A. Limites de detecção. Na espectrofotometria medimos a concentração do analito por meio de sua absorvância da luz. Preparou-se uma amostra com baixa concentração do analito e nove alíquotas da amostra produziram as absorvâncias de 0,004 7, 0,005 4, 0,006 2, 0,006 0, 0,004 6, 0,005 6, 0,005 2, 0,004 4 e 0,005 8. Nove brancos do reagente produziram os resultados 0,000 6, 0,001 2, 0,002 2, 0,000 5, 0,001 6, 0,000 8, 0,001 7, 0,001 0 e 0,001 1.

(a) Determine o limite de detecção da absorvância por meio da Equação 5-3.

(b) A curva de calibração é um gráfico de absorvância contra concentração. A absorvância é uma grandeza adimensional. O coeficiente angular da curva de calibração é $m = 2,24 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Determine o limite de detecção da concentração por meio da Equação 5-5.

(c) Determine o limite inferior de quantificação através da Equação 5-6.

5-B. Adição-padrão. Uma amostra desconhecida de Ni^{2+} forneceu uma corrente de 2,36 μA em uma análise eletroquímica.

Quando 0,500 mL de uma solução contendo 0,028 7 mol/L de Ni^{2+} foram adicionados a 25,0 mL da amostra desconhecida, a corrente subiu para 3,79 μA .

(a) Definindo a concentração inicial na amostra desconhecida como $[\text{Ni}^{2+}]_i$, escreva uma expressão para a concentração final, $[\text{Ni}^{2+}]_f$, após a mistura de 25,0 mL da amostra desconhecida com 0,500 mL do padrão. Use o fator de diluição para esse cálculo.

(b) De maneira semelhante, escreva a concentração final do padrão de Ni^{2+} adicionado, representada como $[\text{S}]_f$.

(c) Determine $[\text{Ni}^{2+}]_i$ na amostra desconhecida.

5-C. Padrão interno. Uma solução foi preparada pela mistura de 5,00 mL de uma amostra desconhecida (elemento X) com 2,00 mL de uma solução contendo 4,13 μg de padrão (elemento S) por mililitro e diluída a 10,0 mL. A razão entre os sinais medidos em um experimento de absorção atômica foi (sinal devido a X)/(sinal devido a S) = 0,808. Em um experimento

separado, foi determinado que $(\text{sinal devido a X})/(\text{sinal devido a S}) = 1,31$. Determine a concentração de X na amostra desconhecida.

5-D. Na Figura 5-6, a interseção com o eixo x se dá em $-2,89 \text{ nM}$ e o seu desvio-padrão é $0,09_8 \text{ nM}$. Determine os intervalos de confiança de 90% e 99% para a interseção.

5-E. Gráfico de controle. Os componentes voláteis presentes no soro sanguíneo humano foram determinados por cromatografia a gás com purga e aprisionamento/espectrometria de massa. Para controle de qualidade, o soro foi periodicamente contaminado intencionalmente com uma quantidade constante de 1,2-diclorobenzeno e a concentração ($\text{ng/g} = \text{ppb}$) foi medida. Determine a média e o desvio-padrão para os dados referentes às contaminações intencionais apresentados na tabela vista a seguir e prepare um gráfico de controle. Diga se as observações feitas estão ou não de acordo com cada um dos critérios para a estabilidade de um gráfico de controle.

Dia	Observação (ppb)	Dia	Observação (ppb)	Dia	Observação (ppb)	Dia	Observação (ppb)	Dia	Observação (ppb)
0	1,05	91	1,13	147	212	212	1,03	290	1,04
1	0,70	101	1,64	149	218	218	0,90	294	0,85
3	0,42	104	0,79	154	220	220	0,86	296	0,59
6	0,95	106	0,66	156	237	237	1,05	300	0,83
7	0,55	112	0,88	161	251	251	0,79	302	0,67
30	0,68	113	0,79	167	259	259	0,94	304	0,66
70	0,83	115	1,07	175	262	262	0,77	308	1,04
72	0,97	119	0,60	182	277	277	0,85	311	0,86
76	0,60	125	0,80	185	282	282	0,72	317	0,88
80	0,87	128	0,81	189	286	286	0,68	321	0,67
84	1,03	134	0,84	199	288	288	0,86	323	0,68

FONTE: D. L. Ashley, M. A. Bonin, F. L. Cardinali, J. M. McCraw, J. S. Holler, L. L. Needham e D. G. Patterson, Jr., "Determining Volatile Organic Compounds in Blood by Using Purge and Trap Gas Chromatograph/Mass Spectrometry." *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1021.

Problemas

Certificação de Qualidade e Validação de Método

5-1. Explique o significado das expressões apresentadas no início deste capítulo: "Empregue os dados obtidos. Tome os dados corretos. Conserve os dados corretos."

5-2. Quais são as três etapas da certificação de qualidade? Que questões são respondidas e quais ações são tomadas em cada uma delas?

5-3. Como você pode validar a precisão e a exatidão?

5-4. Faça a distinção entre *dados brutos*, *dados processados* e *resultados*.

5-5. Qual a diferença entre uma *verificação de calibração* e uma *amostra para teste de desempenho*?

5-6. Qual a finalidade de um branco? Faça a distinção entre *branco de método*, *branco de reagente* e *branco de campo*.

5-7. Faça a distinção entre *faixa linear*, *faixa dinâmica* e *faixa*.

5-8. Qual a diferença entre um *falso positivo* e um *falso negativo*?

5-9. Considere uma amostra que contém um analito no limite de detecção definido na Figura 5-2. Explique as seguintes afirmações: Existe uma probabilidade em torno de aproximadamente 1% de se concluir erroneamente que uma amostra que não contém analito será considerada como contendo analito acima do limite de detecção. Existe uma probabilidade de 50% de se concluir que uma amostra que efetivamente apresenta analito no limite de detecção será considerada como não contendo analito acima do limite de detecção.

5-10. Como é utilizado um gráfico de controle? Mencione seis indicadores de que um dado processo está fora de controle.

5-11. Eis uma meta para uma análise química a ser realizada em uma unidade de purificação de água potável: "Os dados e resultados coletados a cada 15 dias devem ser usados para determinar se as concentrações de haloacetatos na água tratada estão em conformidade com os níveis preconizados pelo 1º Estágio da Regra de Subprodutos de Desinfecção usando o Método 552.2" (uma especificação que estabelece precisão, exatidão e outros requisitos). Qual das seguintes questões resume melhor o significado dessa meta?

(a) As concentrações de haloacetatos são conhecidas dentro da precisão e exatidão especificadas?

(b) Existem haloacetatos detectáveis na água?

(c) As concentrações dos haloacetatos superam os limites permitidos pela legislação?

5-12. Qual é a diferença entre o limite de detecção de um instrumento e o limite de detecção de um método? Qual é a diferença entre robustez e precisão intermediária?

5-13. Defina os seguintes termos: precisão do instrumento, precisão de injeção, precisão intrínseca do ensaio, precisão intermediária e precisão interlaboratorial.

5-14. Gráfico de controle. Um laboratório monitorando o íon perclorato (ClO_4^-) em urina humana mediu amostras do controle de qualidade preparadas a partir de urina sintética fortificada com perclorato (ClO_4^-). O gráfico visto a seguir mostra medidas consecutivas das amostras do controle de qualidade. Existe alguma condição de rejeição do Boxe 5-1 observada nesses dados?



Gráfico de controle para ClO_4^- em urina. [Dados de L. Valentin-Blasini, J. P. Mauldin, D. Maple e B. C. Blount, "Analysis of Perchlorate in Human Urine Using Ion Chromatography e Electrospray Tandem Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 2475.]

5.15. Coeficiente de correlação e representação gráfica no Excel. Resultados numéricos são apresentados a seguir para uma curva de calibração onde um ruído gaussiano aleatório com magnitude de 80 foi superposto aos valores de y que seguem a equação $y = 26,4x + 1,37$. Este exercício mostra que um valor elevado de R^2 não assegura que a qualidade dos dados seja excelente.

(a) Entre com a concentração na coluna A e o sinal na coluna B de uma planilha eletrônica. Prepare um gráfico de dispersão (XY) do sinal contra concentração sem os pontos estarem unidos como descrito na Seção 2-11. Use a função PROJ.LIN (Seção 4-7) para encontrar os parâmetros do método dos mínimos quadrados, incluindo R^2 .

(b) Agora insira a Linha de Tendência seguindo as instruções da Seção 4-9. Na janela usada para selecionar a Linha de Tendência vá para Opções, selecione Exibir Equação no Gráfico e Exibir Valor de R-Quadrado no Gráfico. Verifique que a Linha de Tendência e a função PROJ.LIN dão resultados idênticos.

(c) Adicione barras de erro y no intervalo de confiança de 95% seguindo as instruções ao final da Seção 4-9. O intervalo de confiança de 95% é $\pm t s_y$, onde s_y vem da função PROJ.LIN e o valor t de Student provém da Tabela 4-2 para 95% de confiança e $11 - 2 = 9$ graus de liberdade. Além disso, calcule t com o comando “=INVT(0,05,9)”.

Concentração (x)	Sinal (y)	Concentração (x)	Sinal (y)
0	14	60	1 573
10	350	70	1 732
20	566	80	2 180
30	957	90	2 330
40	1 067	100	2 508
50	1 354		

5-16. Em uma tentativa de assassinato, ocorrida na década de 1990, foram encontrados vestígios de sangue do réu no local do crime. A acusação afirmou que os vestígios encontrados haviam sido deixados pelo réu. A defesa respondeu dizendo que os vestígios de sangue encontrados haviam sido “plantados” pela polícia, a partir de uma amostra de sangue que havia sido posteriormente coletada do réu. O sangue para análise clínica é normalmente coletado em um vial contendo EDTA como anticoagulante em uma concentração ~4,5 mM depois que o frasco é preenchido com sangue. Na época em que a tentativa de assassinato ocorreu, os procedimentos para a determinação de EDTA ainda não eram confiáveis. Embora o teor de EDTA, encontrado no sangue proveniente do local do crime, estivesse várias ordens de magnitude abaixo de 4,5 mM, o júri absolveu o réu. Motivado pela sentença, desenvolveu-se um novo método para a determinação de EDTA em amostras de sangue.

(a) **Precisão e exatidão.** Para medir a exatidão e a precisão do método, o sangue foi fortificado com EDTA a níveis conhecidos.

$$\text{Exatidão} = 100 \times \frac{\text{valor médio determinado} - \text{valor conhecido}}{\text{valor conhecido}}$$

$$\text{Precisão} = 100 \times \frac{\text{desvio-padrão}}{\text{média}} = \text{coeficiente de variação}$$

Para cada um dos três níveis de fortificação vistos na tabela a seguir, determine a precisão e a exatidão das amostras do controle de qualidade.

Determinação de EDTA (ng/mL) em três níveis diferentes de contaminação intencional			
Fortificação	22,2 ng/mL	88,2 ng/mL	314 ng/mL
Encontrado	33,3	83,6	322
	19,5	69,0	305
	23,9	83,4	282
	20,8	100,0	329
	20,8	76,4	276

FONTE: R. L. Shepard e J. Henion, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 477A, 2901.

(b) **Limites de detecção e quantificação.** Baixas concentrações de EDTA próximas ao limite de detecção produziram as seguintes medidas adimensionais em um instrumento; 175, 104, 164, 193, 131, 189, 155, 133, 151 e 176. Dez medidas de um branco apresentaram um valor médio de 45₀. O coeficiente angular da curva de calibração é $1,75 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$. Estime o sinal e os limites de detecção da concentração e o limite inferior de quantificação para o EDTA.

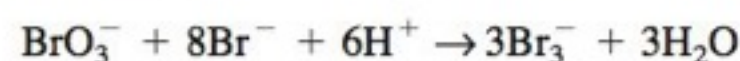
5-17. (a) A partir do Boxe 5-2, estime o valor mínimo esperado do coeficiente de variação, CV(%), para resultados interlaboratoriais quando a concentração de analito é (i) 1% em massa e (ii) 1 parte por trilhão.

(b) O coeficiente de variação, para um único laboratório, tem um valor típico de ~0,5–0,7 do valor interlaboratorial. Se a sua turma analisou uma amostra desconhecida, contendo 10% de NH_3 , qual o menor valor esperado para o coeficiente de variação para a turma?

5-18. Recuperação de um contaminante adicionado intencionalmente e limite de detecção. As espécies de arsênio encontradas na água potável incluem AsO_3^{3-} (arsenito), AsO_4^{3-} (arseniato), $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$ (dimetilarsinato) e $(\text{CH}_3)\text{AsO}_3^{2-}$ (metilarsonato). Água pura isenta de arsênio foi contaminada intencionalmente com 0,40 µg de arseniato por litro. Determinações em sete amostras idênticas deram como resultados 0,39, 0,40, 0,38, 0,41, 0,36, 0,35 e 0,39 µg/L.¹⁵ Determine a média percentual de recuperação do contaminante adicionado intencionalmente e a concentração no limite de detecção (µg/L).

5-19. Limite de detecção. Baixas concentrações de Ni^{2+} -EDTA, próximas ao limite de detecção, forneceram as seguintes contagens em uma medida espectral de massa: 175, 104, 164, 193, 131, 189, 155, 133, 151 e 176. Dez medidas de um branco apresentaram um valor médio de 45 contagens. Uma amostra contendo 1,00 µM de Ni^{2+} -EDTA forneceu 1 797 contagens. Estime o limite de detecção para o Ni-EDTA.

5-20. Limite de detecção. Um método cromatográfico sensível foi desenvolvido para determinações de níveis inferiores a partes por bilhão dos subprodutos de desinfecção iodato (IO_3^-), clorito (ClO_2^-) e bromato (BrO_3^-) em água potável. Ao eluirmos esses oxialogenetos, eles reagem com Br^- produzindo Br_3^- , que é determinado por sua forte absorção em 267 nm. Por exemplo, cada mol de bromato produz 3 mol de Br_3^- através da reação



O bromato, próximo ao seu limite de detecção, produziu as alturas de pico cromatográfico e desvios-padrão (s) vistas a seguir. Para cada concentração, determine o limite de detecção. Determine o limite de detecção médio. O branco é igual a 0, porque a altura de um pico cromatográfico é medida a partir da linha-base adjacente ao pico. Como o branco é zero, o desvio-padrão relativo se aplica tanto a altura de pico quanto a concentração, que são proporcionais entre si. O limite de detecção é 3s para a altura de pico ou a concentração.

Concentração de bromato (µg/L)	Altura do pico (unidades arbitrárias)	Desvio-padrão relativo (%)	Número de determinações
0,2	17	14,4	8
0,5	31	6,8	7
1,0	56	3,2	7
2,0	111	1,9	7

FONTE: H. S. Weinberg e H. Yamada, "Post-Ion-Chromatography Derivatization for the Determination of Oxyhalides at Sub-PPB Levels in Drinking Water," *Anal. Chem.* **1998**, 70, 1.

5-21. Atletas olímpicos são submetidos a exames para verificar se eles estão usando ilegalmente drogas que melhoram o desempenho. Suponha que as amostras de urina são tomadas e analisadas e a taxa de resultados falsos positivos seja de 1%. Suponha também que é demasiadamente dispendioso refinar o método para reduzir a taxa de resultados falsos positivos. Certamente não desejamos acusar pessoas inocentes de estar usando drogas proibidas. O que pode ser feito para reduzir a taxa de falsas acusações mesmo no caso em que o teste sempre apresenta 1% de falsos positivos?

5-22. Amostras cegas. O Departamento de Agricultura dos Estados Unidos forneceu amostras de um alimento para bebês homogeneizado para três laboratórios para análise.³ Os resultados desses três laboratórios são concordantes quanto aos teores de proteínas, gorduras, zinco, riboflavina e ácido palmítico. Os resultados para ferro foram discrepantes: Laboratório A: $1,59 \pm 0,14$ (13); Laboratório B: $1,65 \pm 0,56$ (8); Laboratório C: $2,68 \pm 0,78$ (3) mg/100 g. A incerteza é o desvio-padrão, e o número de análises em amostras idênticas é mostrado entre parênteses. Use dois testes *t* separados para comparar os resultados do Laboratório C com os dos Laboratórios A e B no intervalo de confiança de 95%. Comente sobre a sensibilidade dos resultados do teste *t*. Tire suas próprias conclusões.

Adição-Padrão


5-23. Por que é desejável no método da adição-padrão adicionar um pequeno volume de padrão concentrado em vez de um grande volume de padrão diluído?

5-24. Uma amostra desconhecida de Cu^{2+} apresentou uma absorvância de 0,262 em uma análise de absorção atômica. Então, 1,00 mL de uma solução contendo 100,0 ppm ($= \mu\text{g/mL}$) de Cu^{2+} foi misturada com 95,0 mL da amostra desconhecida, e a mistura foi diluída a 100,0 mL em um balão volumétrico. A absorvância da nova solução foi de 0,500.

(a) Representando a concentração inicial de Cu^{2+} na amostra desconhecida como $[\text{Cu}^{2+}]_i$, escreva uma expressão para a concentração final, $[\text{Cu}^{2+}]_f$, após a diluição. A unidade de concentração é ppm.

(b) De maneira semelhante, escreva a concentração final do padrão de Cu^{2+} adicionado, representado como $[\text{S}]_f$.

(c) Determine $[\text{Cu}^{2+}]_i$ na amostra desconhecida.

5.25.  **Gráfico de adição de padrão.** O esmalte dos dentes consiste basicamente no mineral hidroxiapatita de cálcio, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Os elementos em quantidades-traço em dentes de espécies arqueológicas fornecem aos antropólogos informações sobre a dieta e as doenças de pessoas que viveram no passado. Estudantes da Universidade de Hamline mediram o estrôncio no esmalte de dentes de siso por espectroscopia de absorção atômica. Foram preparadas soluções com um volume constante de 10,0 mL contendo 0,750 mg de esmalte de dente dissolvido mais concentrações variáveis de Sr adicionado.

Sr adicionado (ng/L = ppb)	Sinal (unidades arbitrárias)
0	28,0
2,50	34,3
5,00	42,8
7,50	51,5
10,00	58,6

FONTE: V. J. Porter, P. M. Sanft, J. C. Dempich, D. D. Dettmer, A. E. Erickson, N. A. Dubauskie, S. T. Myser, E. H. Matts e E. T. Smith "Elemental Analysis of Wisdom Teeth by Atomic Spectroscopy Using Standard Addition," *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 1114.

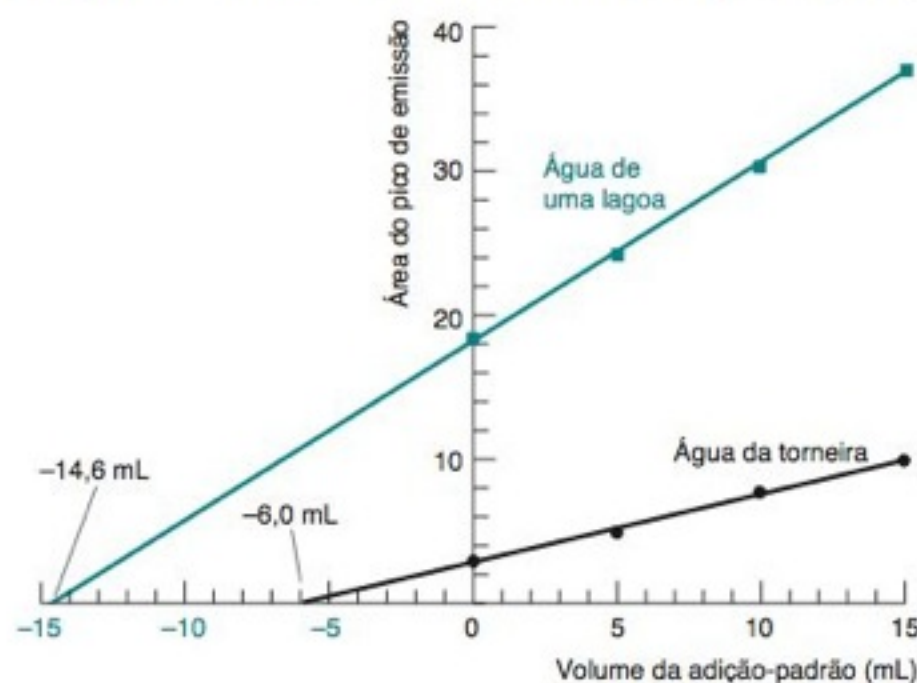
(a) Determine a concentração de Sr e sua incerteza na solução da amostra de 10 mL em partes por bilhão = ng/mL.

(b) Determine a concentração de Sr no esmalte do dente em partes por milhão = $\mu\text{g/g}$.

(c) Se a adição de padrão é a maior fonte de incerteza, encontre a incerteza na concentração de Sr no esmalte do dente em partes por milhão.

(d) Determine o intervalo de confiança de 95% para o Sr no esmalte do dente.


5-26. O európio é um lantanídeo encontrado em águas naturais em concentrações de partes por bilhão. Ele pode ser determinado a partir da intensidade da luz laranja emitida quando uma solução em que ele está presente é irradiada com radiação ultravioleta. Certos compostos orgânicos que se ligam ao Eu(III) são necessários para reforçar a emissão. A figura vista a seguir mostra experimentos de adição-padrão, onde 10,00 mL de amostra e 20,00 mL contendo um grande excesso de aditivo orgânico são adicionados a balões volumétricos de 50 mL. Padrões de Eu(III) (0; 5,00; 10,00 e 15,00 mL) são adicionados aos balões, que são completados com água pura até 50 mL. Padrões adicionados à água da torneira continham 0,152 ng/mL (ppb) de Eu(III) , mas os que foram adicionados à água proveniente de uma lagoa eram 100 vezes mais concentrados (15,2 ng/mL).



Adição-padrão de Eu(III) à água de uma lagoa e à água de torneira. [Dados de A. L. Jenkins e G. M. Murray, "Enhanced Luminescence of Lanthanides," *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 227.]

(a) Calcule a concentração de Eu(III) (ng/mL) na água da lagoa e na água da torneira.

(b) No caso da água da torneira, a área do pico de emissão aumenta de 4,61 unidades quando 10,00 mL do padrão na concentração de 0,152 ng/mL são adicionados. Esta resposta é de 4,61 unidades/1,52 ng = 3,03 unidades por ng de Eu(III) . Para a água da lagoa, a resposta é de 12,5 unidades quando 10,00 mL do padrão, contendo 15,2 ng/mL, são adicionados, ou 0,082 2 unidade por ng de Eu(III) . Como você explicaria essas observações? Por que a adição-padrão foi necessária para esta análise?

5-27.  **Gráfico de adição-padrão.** Estudantes fizeram um experimento semelhante ao da Figura 5-7. Nesse experimento, a cada balão volumétrico, que continha 25,00 mL de soro, adicionaram-se volumes diferentes do padrão de NaCl 2,640 M. Finalmente, o volume dos balões foi completado a 50,00 mL.

Balão	Volume de padrão (mL)	Sinal de emissão atômica do Na^+ (mV)
1	0	3,13
2	1,000	5,40
3	2,000	7,89
4	3,000	10,30
5	4,000	12,48

(b) Determine o desvio-padrão e o intervalo de confiança de 95% para a $[\text{Na}^+]$.

C=CC[S+](=O)([O-])C[C@@H](C(=O)O)N>>C=CC(=O)SSC=C

Aliina
MF 177.2

Alicina
MF 162.3

Resposta do detector ↑

38,2 mg/g

20,0 mg/g

8,48 mg/g

7,18 mg/g

3,12 mg/g

Sem adição intencional

10 12 14

Tempo de retenção (min)

(b) Sabendo que 2 mol de aliina foram convertidos em 1 mol de alicina no ensaio, determine o teor de alicina no alho expresso como mg de alicina/g de alho, incluindo o desvio-padrão.

5-29. Estabeleça quando adições-padrão e padrões internos, em vez de curvas de calibração, são desejáveis e por quê.

- Calcule o fator de resposta para o analito.
- Determine a concentração de S (mM) nos 10,0 mL de solução misturada.
- Determine a concentração de X (mM) nos 10,0 mL de solução misturada.
- Determine a concentração de X na amostra original.

5-32. Verificação da resposta constante para um padrão interno. Quando desenvolvemos um método analítico usando um padrão interno, é importante verificar se o fator de resposta é constante em todo o intervalo de calibração. Os dados mostrados a seguir foram obtidos por uma análise cromatográfica de naftaleno ($C_{10}H_8$), usando naftaleno deuterado ($C_{10}D_8$, em que D é o isótopo 2H) como padrão interno. Os dois compostos saem da coluna em tempos praticamente iguais e são medidos por espectrometria de massa, o que permite distingui-los pela massa molecular. A partir da definição do fator de resposta na Equação 5-11, podemos escrever

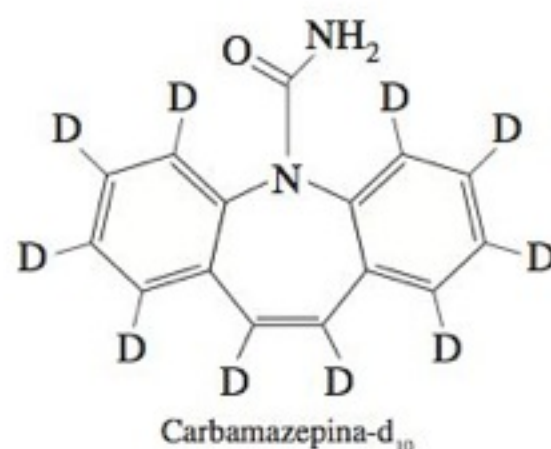
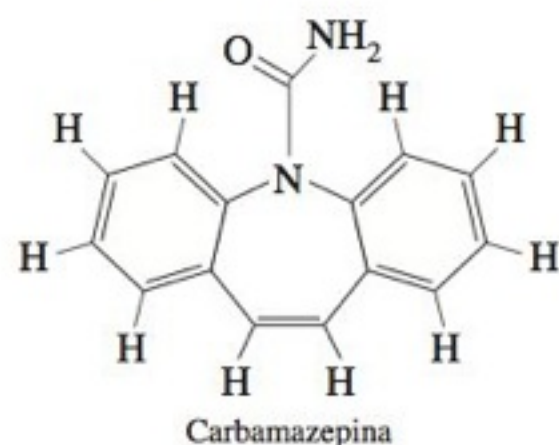
$$\frac{\text{Área do sinal do analito}}{\text{Área do sinal do padrão}} = F \left(\frac{\text{Concentração do analito}}{\text{Concentração do padrão}} \right)$$

Construa um gráfico da razão entre as áreas dos picos ($C_{10}H_8/C_{10}D_8$) contra a razão entre as concentrações $[C_{10}H_8]/[C_{10}D_8]$ e determine o coeficiente angular, que é o fator de resposta. Calcule F para cada uma das três amostras e determine o desvio-padrão de F para verificar o quanto ele é “constante”.

Amostra	$C_{10}H_8$ (ppm)	$C_{10}D_8$ (ppm)	$C_{10}H_8$ área do pico	$C_{10}D_8$ área do pico
1	1,0	10,0	303	2 992
2	5,0	10,0	3 519	6 141
3	10,0	10,0	3 023	2 819

5-33. Correção do efeito de matriz por meio de um padrão interno. O surgimento de fármacos em esgoto municipal é um problema crescente que provavelmente levará a efeitos adversos em nosso suprimento de água potável. O esgoto é uma matriz complexa. Quando a droga carbamazepina foi intencionalmente adicionada no esgoto em uma concentração de 5 ppb, a

análise cromatográfica forneceu uma recuperação aparente do contaminante intencional de 154%.¹⁶ Quando a carbamazepina deuterada foi usada como padrão interno para a análise, a recuperação aparente foi de 98%. Explique como o padrão interno é utilizado nessa análise e explique por que ele funciona tão bem para corrigir os efeitos de matriz.

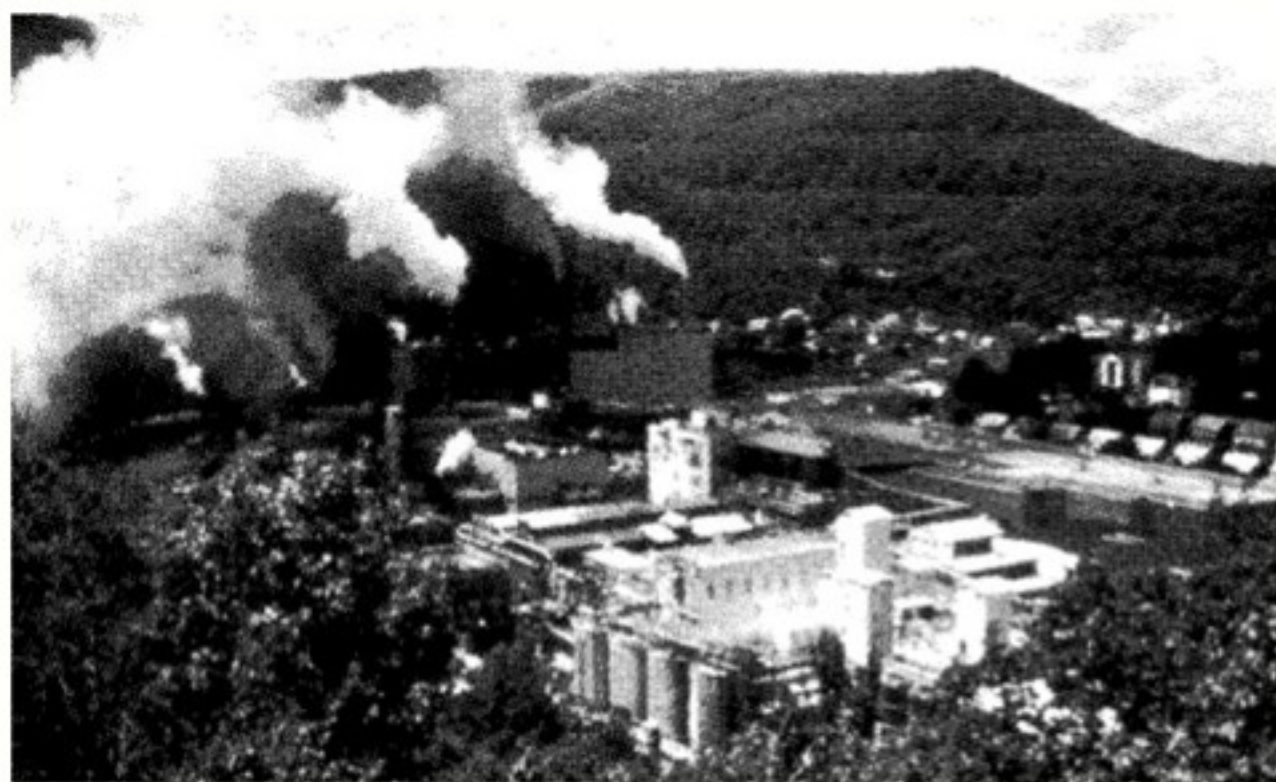


Planejamento Experimental

5.34. As titulações ácido-base semelhantes àsquelas na Seção 5-5 apresentam os volumes e resultados mostrados na tabela a seguir.¹⁴ Use a função PROJ.LIN do Excel para encontrar as concentrações dos ácidos A, B e C e estime suas incertezas.

Volume de ácido (mL)			Número de mmol de OH ⁻ consumidos
A	B	C	
2	2	2	3,015
0	2	2	1,385
2	0	2	2,180
2	2	0	2,548
2	2	2	3,140

EQUILÍBRIO QUÍMICO NO MEIO AMBIENTE

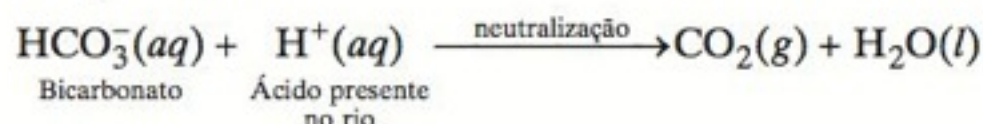
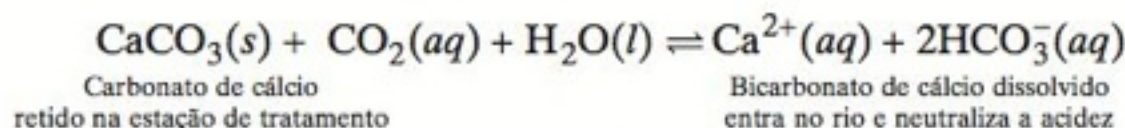


Efluentes de uma fábrica de papel no rio Potomac, próximo a Westernport, Maryland, EUA, neutralizam a água do rio contaminada por efluentes ácidos. Rio acima da fábrica, o rio é ácido e nele não existe vida. Abaixo da fábrica, o rio passa a ter uma vida aquática expressiva. [Foto: cortesia de C. Dalpra, Potomac River Basin Commission.]



A Grande Barreira de Recifes e outros recifes de corais estão ameaçados de extinção pelo aumento da concentração de CO_2 na atmosfera. [Copyright Jon Arnold Images/Alamy.]

Uma parte do braço norte do rio Potomac, corre com águas claras e cristalinas através das pitorescas montanhas na região dos Apalaches. Entretanto, não existe vida nessa água – ela é vítima de despejos ácidos provenientes de minas de carvão abandonadas. Depois que o rio passa por uma fábrica de papel e por uma estação de tratamento de esgoto e despejos industriais, perto de Westernport, Maryland, EUA, o pH da água eleva-se de um valor ácido de 4,5, letal para a vida, para um valor neutro de 7,2, no qual peixes e plantas podem voltar a viver. Esse feliz “acidente” acontece porque o carbonato de cálcio em suspensão aquosa, saído da fábrica de papel, entra em equilíbrio com quantidades maciças de dióxido de carbono, provenientes da respiração bacteriana na estação de tratamento de esgoto. O bicarbonato solúvel, resultante deste equilíbrio, neutraliza a acidez da água do rio e restaura a vida aquática a jusante da estação de tratamento.¹ Na ausência de CO_2 , o CaCO_3 sólido seria retido na estação de tratamento e nunca entraria no rio.



A química que ajuda o rio Potomac ameaça os recifes de corais, que são essencialmente formados por CaCO_3 . A queima de combustíveis fósseis aumentou a concentração de CO_2 na atmosfera do valor de 280 ppm, quando o Capitão Cook avistou pela primeira vez a Grande Barreira de Recifes em 1770, para o valor atual de 380 ppm (Figura 0-6). O aumento de CO_2 na atmosfera causa o aumento da concentração desse gás nos oceanos, o que promove a dissolução de CaCO_3 dos corais. Este aumento de concentração do CO_2 e, talvez, o aumento da temperatura da atmosfera causado pelo efeito estufa ameaçam os corais de extinção.² O CO_2 tem diminuído o pH médio dos oceanos do valor de 8,16, no período pré-industrial, para o valor de 8,04 hoje.³ Sem uma mudança nas atividades humanas o pH pode chegar ao valor de 7,7 até o ano de 2100.

O equilíbrio químico fornece fundamentos, não só para a análise química, mas também para outras áreas, como a bioquímica, a geologia e a oceanografia. Este capítulo introduz os equilíbrios associados à solubilidade de compostos iônicos, à formação de complexos e às reações ácido-base.

6-1 A Constante de Equilíbrio

Para a reação



escrevemos a **constante de equilíbrio**, K , na forma

$$\text{Constante de equilíbrio:} \quad K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (6-2)$$

A Equação 6-2, também conhecida como *lei da ação das massas*, foi proposta pelos cientistas noruegueses C. M. Guldenberg e P. Waage em 1864. Essa equação foi deduzida considerando-se que, em uma reação em equilíbrio, as velocidades da reação no sentido direto e no sentido inverso são iguais.⁴

A constante de equilíbrio é expressa de maneira mais correta como uma razão entre *atividades* e não entre concentrações. O conceito de atividade é apresentado no Capítulo 7.

Constantes de equilíbrio são grandezas adimensionais.

As constantes de equilíbrio são adimensionais. Entretanto, quando especificamos concentrações, devemos expressá-las em molaridade (M) para os solutos e em bar para gases.

Neste livro, a menos que exista uma especificação contrária, consideramos que todas as espécies presentes em equações químicas estão em solução aquosa.

Se a reação ocorrer no sentido inverso, $K' = 1/K$. Se duas reações são adicionadas, então $K_3 = K_1 K_2$.

onde as letras minúsculas sobrescritas são os coeficientes estequiométricos e cada letra maiúscula representa uma espécie química. O símbolo $[A]$ representa a concentração da espécie A relativa ao seu estado-padrão (definido adiante). Por definição, *uma reação é favorecida quando $K > 1$* .

Na dedução termodinâmica da constante de equilíbrio, cada grandeza na Equação 6-2 é expressa como a *razão* entre a concentração de uma espécie e a sua concentração no **estado-padrão**. Para solutos, o estado-padrão é 1 M. Para gases, o estado-padrão é 1 bar ($\equiv 10^5$ Pa; 1 atm $\equiv 1,013\,25$ bar) e, para sólidos e líquidos, os estados-padrão são o sólido ou o líquido puro. Subentende-se que o termo $[A]$ na Equação 6-2 realmente significa $[A]/(1\text{ M})$, se A for um soluto. Se D for um gás, $[D]$ realmente significa (pressão de D em bar)/(1 bar). Para enfatizar que $[D]$ significa a pressão de D, geralmente escrevemos P_D no lugar de $[D]$. Os termos da Equação 6-2 são, na realidade, adimensionais. Portanto, todas as constantes de equilíbrio são adimensionais.

Para que as razões $[A]/(1\text{ M})$ e $[D]/(1\text{ bar})$ sejam adimensionais, $[A]$ *tem que* ser expressa em número de mols por litro (M), e $[D]$ *tem que* ser expressa em bar. Se C fosse um líquido ou sólido puro, a razão $[C]/(\text{concentração de C no seu estado-padrão})$ seria igual à unidade (1), pois o estado-padrão é o sólido ou o líquido puro. Se $[C]$ é um solvente, a concentração é tão próxima à do líquido C puro, que o valor de $[C]$ é essencialmente 1.

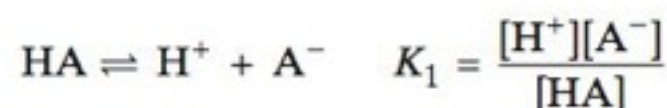
Uma lição a ser aprendida é: Quando você calcular uma constante de equilíbrio,

1. As concentrações dos solutos devem ser expressas em número de mols por litro.
2. As concentrações dos gases devem ser expressas em bar.
3. As concentrações dos sólidos puros, dos líquidos puros e dos solventes são omitidas porque elas são iguais a um.

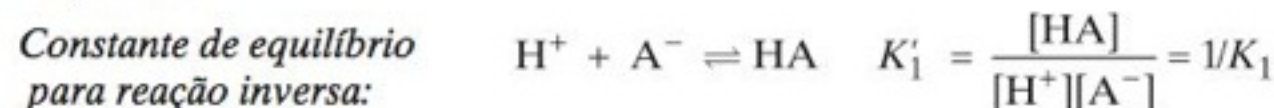
Essas convenções são arbitrárias, mas devem ser respeitadas caso se usem, em cálculos, valores tabelados de constantes de equilíbrio, potenciais padrão de redução e energias livres.

Cálculo de Constantes de Equilíbrio

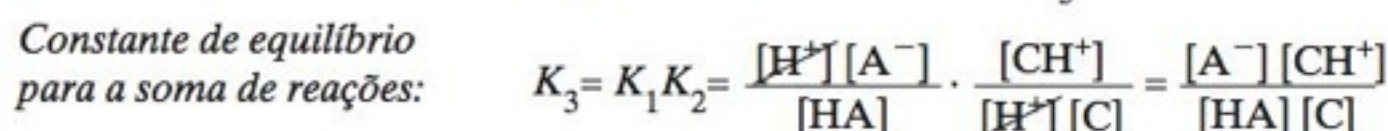
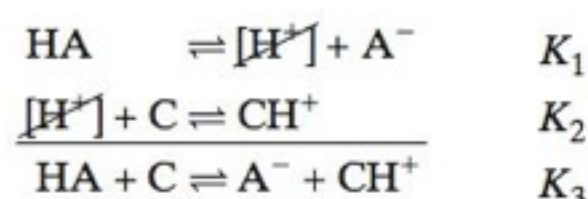
Considere a reação



Se o sentido da reação for invertido, o novo valor de K é simplesmente o inverso do valor original de K .



Se duas reações são adicionadas, o novo valor de K é igual ao produto dos dois valores individuais:

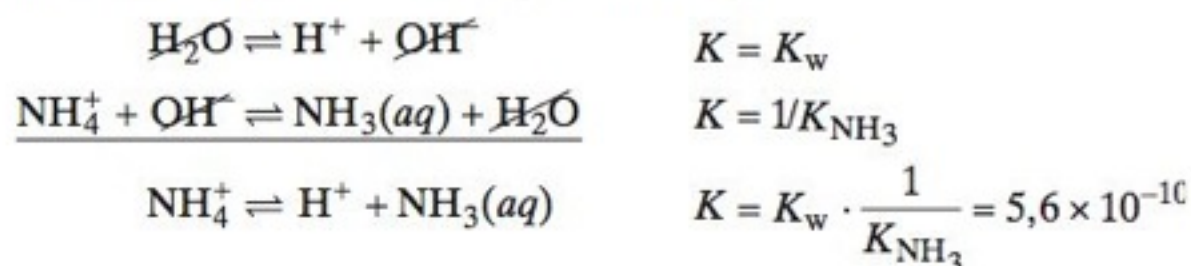


Se n reações são adicionadas, a constante de equilíbrio global é o produto das n constantes de equilíbrio individuais.

EXEMPLO Combinando Constantes de Equilíbrio

A constante de equilíbrio para a reação $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ é denominada K_w ($= [\text{H}^+][\text{OH}^-]$) e possui o valor de $1,0 \times 10^{-14}$, a 25°C . Dado que $K_{\text{NH}_3} = 1,8 \times 10^{-5}$ para a reação $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, determine a constante de equilíbrio para a reação $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+$.

Solução A terceira reação pode ser obtida invertendo-se o sentido da segunda reação e adicionando-se esta reação invertida à primeira reação:



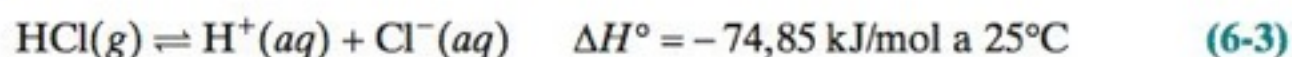
Teste a Você Mesmo Para a reação $\text{Li}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Li}(\text{OH})(\text{aq}) + \text{H}^+$, $K_{\text{Li}} = 2,3 \times 10^{-14}$. Combine essa equação com a reação de K_w para determinar a constante de equilíbrio para a reação $\text{Li}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{OH})(\text{aq})$. (**Resposta:** 2,3)

6-2 Equilíbrio e Termodinâmica

O equilíbrio é controlado pela termodinâmica de uma reação química. O calor absorvido ou desprendido pela reação (*entalpia*) e o grau de desordem dos reagentes e dos produtos (*entropia*) contribuem independentemente para o grau de favorecimento ou desfavorecimento da reação.

Entalpia

A **variação de entalpia**, ΔH , para uma reação é o calor absorvido ou desprendido quando a reação se passa a uma pressão constante.⁵ A **variação de entalpia-padrão**, ΔH° , refere-se ao calor absorvido ou desprendido quando todos os reagentes e produtos estão em seus estados-padrão.*



O sinal negativo de ΔH° indica que calor é desprendido pela Reação 6-3 — a solução torna-se mais quente. Em algumas reações, o valor de ΔH é positivo indicando que o calor é absorvido pela reação. Consequentemente, a solução se torna mais fria durante a reação. Uma reação em que o valor de ΔH é positivo é denominada **endotérmica**. Quando o valor de ΔH é negativo, a reação é denominada **exotérmica**.

$$\Delta H = (+)$$

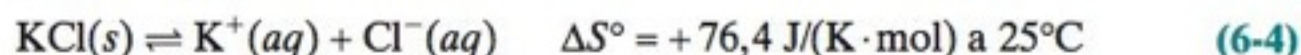
Absorção de calor
Processo endotérmico

$$\Delta H = (-)$$

Desprendimento de calor
Processo exotérmico

Entropia

A **entropia**, S , de uma substância é uma medida do grau de “desordem”, que nós não tentaremos definir de forma quantitativa. Quanto maior a desordem, maior a entropia. Em geral, um gás é mais desordenado (tem entropia maior) do que um líquido, que por sua vez, é mais desordenado que um sólido. Íons em solução aquosa estão, normalmente, mais desordenados que no respectivo sal sólido:



ΔS° é a variação de entropia (entropia dos produtos menos a entropia dos reagentes) quando todas as espécies estão em seus respectivos estados-padrão. O valor positivo de ΔS° indica que um mol de $\text{K}^+(\text{aq})$ mais um mol de $\text{Cl}^-(\text{aq})$ é mais desordenado que um mol de $\text{KCl}(\text{s})$. Para a Reação 6-3, $\Delta S^\circ = -130,4 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$, a 25°C . Os íons aquosos estão menos desordenados que o HCl gasoso.

$$\Delta S = (+)$$

Os produtos estão mais desordenados
que os reagentes

$$\Delta S = (-)$$

Os produtos estão menos desordenados
que os reagentes

Energia Livre

Sistemas a temperatura e pressão constantes, condições comuns em laboratório, tendem a um estado com menor entalpia e maior entropia. Uma reação química é favorecida no sen-

*A definição precisa de estado-padrão contém detalhes que estão além dos propósitos deste livro. Para a Reação 6-3, o estado-padrão do H^+ ou do Cl^- é um estado hipotético, onde cada íon está presente na concentração 1 M, mas se comporta como estivesse presente em uma solução infinitamente diluída. Isto é, a concentração-padrão é 1 M, mas o comportamento do estado-padrão é o que seria observado em uma solução muito diluída, na qual cada íon não é influenciado pelos íons vizinhos.

Quando ΔH e ΔS são ambas positivas, ou ambas negativas, o que decide se a reação será favorecida? A variação de **energia livre de Gibbs**, ΔG , é o que decide entre as tendências opostas de ΔH e ΔS . A uma temperatura constante, T ,

(6-5)

Para a dissociação do HCl (Reação 6-3), quando todas as espécies estão em seus estados-padrão, ΔH° favorece a reação e ΔS° a desfavorece. Para determinarmos o resultado efetivo, temos que calcular o valor de ΔG° :

Observe que $25,00^{\circ}\text{C} = 298,15\text{ K}$.

O conceito de energia livre permite relacionar a constante de equilíbrio com o balanço energético (ΔH° e ΔS°) de uma reação. A constante de equilíbrio para uma reação depende de ΔG° da seguinte maneira:

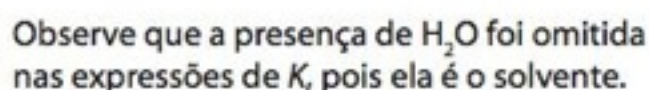
(6-6)

$$K = e^{-(35,97 \times 10^3 \text{ J/mol})/[8,314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}](298,15 \text{ K})} = 2,00 \times 10^6$$

Resumindo, uma reação química é favorecida pelo desprendimento de calor (ΔH negativa) e pelo aumento da desordem (ΔS positiva). O valor de ΔG leva em conta esses dois efeitos para determinar se uma reação é ou não favorecida. Dizemos que uma reação é *espontânea* em condições-padrão se ΔG° é negativa ou, de forma equivalente, se $K > 1$. A reação não é espontânea se ΔG° for positiva ($K < 1$). Devemos ser capazes de calcular K a partir de ΔG° e vice-versa.

A reação é favorecida

Para compreendermos melhor o significado desta afirmação, vejamos o que acontece quando variamos a concentração de uma das espécies presentes na seguinte reação:



De acordo com o princípio de Le Châtelier, a reação deverá se deslocar para a esquerda a fim de compensar o aumento da concentração de dicromato, que aparece no lado direito da Reação 6-7. Podemos verificar esse comportamento algebricamente estabelecendo o **quociente de reação**, Q , que tem a mesma forma da constante de equilíbrio. A única diferença é que Q é calculado para qualquer concentração presente, mesmo que a solução não esteja em equilíbrio. Quando o sistema atingir o equilíbrio, $Q = K$. Para a Reação 6-7, podemos escrever:

CAPÍTULO 6

$$Q = \frac{(1,0)(0,20)(5,0)^8}{(0,043)(0,003\ 0)^2} = 2 \times 10^{11} > K$$

Como $Q > K$, a reação deve se deslocar para a esquerda, para diminuir o numerador e aumentar o denominador, até que $Q = K$.

1. Se a reação está em equilíbrio e são adicionados produtos (ou são removidos reagentes), o sentido da reação se desloca para a esquerda.
2. Se a reação está em equilíbrio e são adicionados reagentes (ou são removidos produtos) o sentido da reação se desloca para a direita.

Quando se varia a temperatura de um sistema, o valor da constante de equilíbrio também muda. As Equações 6-5 e 6-6 podem ser combinadas de modo a prever o efeito da temperatura em K :

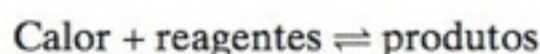
$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ)/RT} = e^{(-\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R)} \\ = e^{-\Delta H^\circ/RT} \cdot e^{\Delta S^\circ/R} \quad (6-8)$$

Se $Q < K$, a reação se desloca para a direita para atingir o equilíbrio. Se $Q > K$, a reação se desloca para a esquerda para atingir o equilíbrio.

O termo $e^{\Delta S^\circ/R}$ é independente de T (pelo menos no intervalo limitado de temperatura no qual ΔS° é constante). O termo $e^{-\Delta H^\circ/RT}$ aumenta com o aumento da temperatura se ΔH° for positiva e diminui se ΔH° for negativa. Portanto,

1. A constante de equilíbrio de uma reação endotérmica ($\Delta H^\circ = +$) aumenta se a temperatura se eleva.
2. A constante de equilíbrio de uma reação exotérmica ($\Delta H^\circ = -$) diminui se a temperatura se eleva.

Essas afirmações podem ser compreendidas em termos do princípio de Le Châtelier, conforme vemos a seguir. Consideremos a seguinte reação endotérmica:



Se a temperatura é aumentada, significa que está sendo adicionado calor ao sistema. Consequentemente, a reação se desloca para a direita de modo a compensar parcialmente a variação de temperatura.⁶

Ao considerarmos problemas de equilíbrio, estamos fazendo previsões *termodinâmicas* e não *cinéticas*. Ou seja, calculamos o que tem que acontecer para um sistema alcançar o equilíbrio, mas não quanto tempo ele levará para isso. Algumas reações podem ser consideradas como instantâneas, enquanto outras não atingem o equilíbrio em milhões de anos. Por exemplo, a dinamite permanece inalterada indefinidamente até que uma faísca desencadeie a sua decomposição espontânea e explosiva. O valor de uma constante de equilíbrio não diz nada a respeito da velocidade (da cinética) da reação. Uma constante de equilíbrio grande não significa que a reação correspondente seja rápida.

$$e^{(a+b)} = e^a \cdot e^b$$

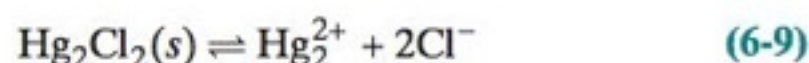
Em uma reação endotérmica, o calor pode ser tratado como um reagente e no caso de uma reação exotérmica, como um produto.

6-3 Produto de Solubilidade

Na análise química a questão da solubilidade é encontrada em titulações por precipitação, células eletroquímicas de referência e análise gravimétrica. O efeito de ácidos na solubilidade de minerais e o efeito do CO_2 atmosférico na solubilidade (e morte) de recifes de corais são importantes para as ciências ambientais.

O **produto de solubilidade** é a constante de equilíbrio para a reação no qual um sal sólido se dissolve, liberando os seus íons constituintes em solução. Nesta constante de equilíbrio a concentração do sólido é omitida, pois este está em seu estado-padrão. O Apêndice F deste livro apresenta o valor de alguns produtos de solubilidade.

Como exemplo, consideremos a dissolução do cloreto de mercúrio(I) (Hg_2Cl_2 , também chamado de cloreto mercurioso) em água. A reação é:

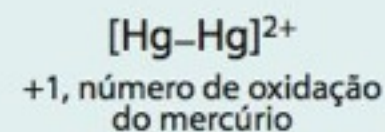
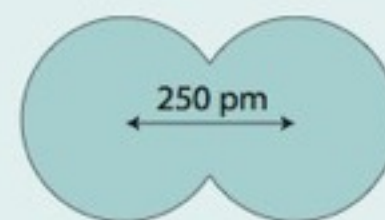


para qual o produto de solubilidade K_{ps} é

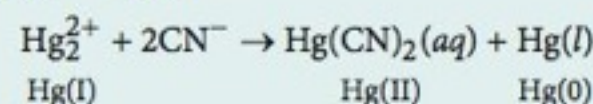
$$K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1,2 \times 10^{-18} \quad (6-10)$$

Quando uma solução contém excesso de sólido não dissolvido, dizemos ela está **saturada** por esse sólido. A solução contém todo o sólido que consegue se dissolver nas condições presentes.

O íon mercurioso, Hg_2^{2+} , é um *dímero*, o que significa que ele é formado por duas unidades idênticas ligadas entre si:



Ânions como OH^- , S^{2-} e CN^- estabilizam o íon Hg(II) , convertendo o Hg(I) em Hg(0) e Hg(II) :

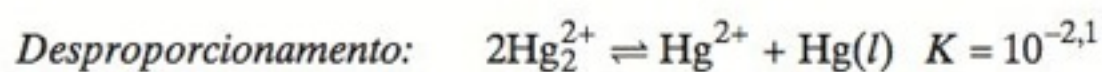
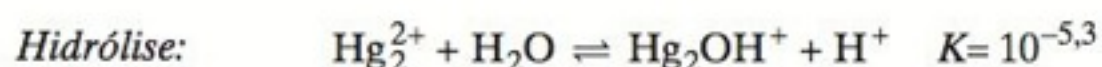


Desproporcionamento é o processo em que um elemento em um número de oxidação intermediário, dá origem a produtos que têm um número de oxidação maior e um número de oxidação menor.

BOXE 6-1 A Solubilidade Não Depende Só do Produto de Solubilidade

Se queremos saber quanto Hg_2^{2+} é dissolvido em uma solução saturada de Hg_2Cl_2 , somos levados a olhar a Reação 6-9 e observar que dois íons Cl^- são produzidos para cada íon Hg_2^{2+} . Se a concentração de Hg_2^{2+} dissolvido for x , a concentração de Cl^- dissolvido deverá ser $2x$. Substituindo esses valores na expressão do produto de solubilidade, Equação 6-10, poderíamos escrever $K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (x)(2x)^2$ e encontraríamos $[\text{Hg}_2^{2+}] = x = 6,7 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Entretanto, essa resposta é incorreta porque deixamos de considerar outras reações relevantes, tais como



Ambas as reações consomem Hg_2^{2+} . Pelo princípio de Le Châtelier, se Hg_2^{2+} for consumido, mais Hg_2Cl_2 será dissolvido. Necessitamos, portanto, conhecer todas as reações químicas relevantes para calcular a solubilidade de um composto químico.

O significado físico do produto de solubilidade é o seguinte: se uma solução aquosa é deixada em contato com excesso de Hg_2Cl_2 sólido, o sólido irá se dissolver até que a condição $[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = K_{ps}$ seja satisfeita. A partir deste momento, a quantidade de sólido não dissolvido permanece constante. A menos que o excesso de sólido permaneça em contato com a solução, não há garantia de que $[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = K_{ps}$. Se Hg_2^{2+} e Cl^- são misturados (com contraíons apropriados), de modo que o produto $[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$ excede o valor de K_{ps} , teremos então a precipitação de Hg_2Cl_2 .

Normalmente, usamos o produto de solubilidade para determinar a concentração de um íon quando a concentração do outro é conhecida ou fixada de alguma maneira. Por exemplo, qual é a concentração de Hg_2^{2+} em equilíbrio com Cl^- 0,10 M em uma solução de KCl contendo excesso de $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ não dissolvido? Para responder a essa pergunta, rearranjamos a Equação 6-10 para encontrar:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{1,2 \times 10^{-18}}{0,10^2} = 1,2 \times 10^{-16} \text{ M}$$

Como o Hg_2Cl_2 é muito pouco solúvel, a quantidade adicional de Cl^- obtida do Hg_2Cl_2 é desprezível comparada com a concentração de 0,10 M de Cl^- .

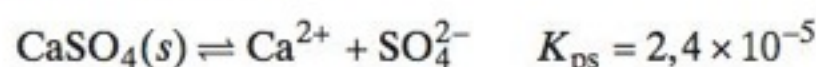
O produto de solubilidade não nos dá informações completas sobre a solubilidade dos sais. Além das complicações descritas no Boxe 6-1, a maioria dos sais forma *pares iônicos* solúveis em quantidades consideráveis. Ou seja, o sal $\text{MX}(s)$ pode produzir $\text{MX}(aq)$ assim como $\text{M}^+(aq)$ e $\text{X}^-(aq)$. Em uma solução saturada de CaSO_4 , por exemplo, dois terços do cálcio dissolvido são formados por Ca^{2+} e um terço é $\text{CaSO}_4(aq)$.⁷ O **par iônico** $\text{CaSO}_4(aq)$ é um par de íons com associação considerável, que se comporta como uma espécie única em solução. O apêndice J e o Boxe 7-1 apresentam informações sobre os pares iônicos.⁸

Um sal é qualquer sólido iônico, como o Hg_2Cl_2 ou o CaSO_4 .

Efeito do íon comum: Um sal se torna menos solúvel em um meio se um dos íons provenientes de sua dissociação já estiver presente em solução. A Demonstração 6-1 ilustra o efeito de íon comum.

O Efeito do Íon Comum

Para a reação de solubilização iônica



DEMONSTRAÇÃO 6-1 Efeito do Íon Comum^{9,10}

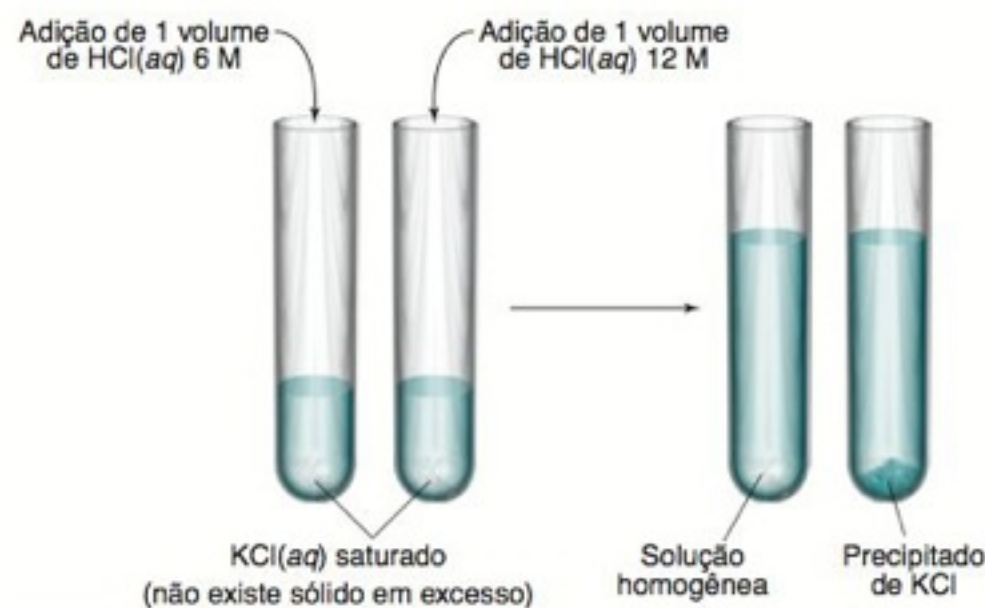
Inicialmente, enchemos dois tubos de ensaio grandes, até um terço de sua capacidade, com uma solução saturada de KCl, tendo o cuidado de que não exista sólido em excesso dentro dos tubos. A solubilidade do KCl, à temperatura ambiente, é de aproximadamente 3,7 M. Portanto, o produto de solubilidade (ignorando-se os efeitos da atividade, que serão apresentados mais tarde) é

$$K_{ps} \approx [\text{K}^+][\text{Cl}^-] = (3,7)(3,7) = 13,7$$

A seguir, adicionamos um terço de um tubo de ensaio de HCl 6 M a um dos tubos e o mesmo volume de HCl 12 M ao outro. Embora o mesmo íon comum, Cl^- , tenha sido adicionado em ambos os casos, o KCl precipitará em apenas um dos tubos.

Para compreender essa observação, calcule as concentrações de K^+ e Cl^- em cada tubo após a adição de HCl. A seguir, de-

termine o quociente de reação, $Q = [\text{K}^+][\text{Cl}^-]$, para cada tubo. Explique suas observações.



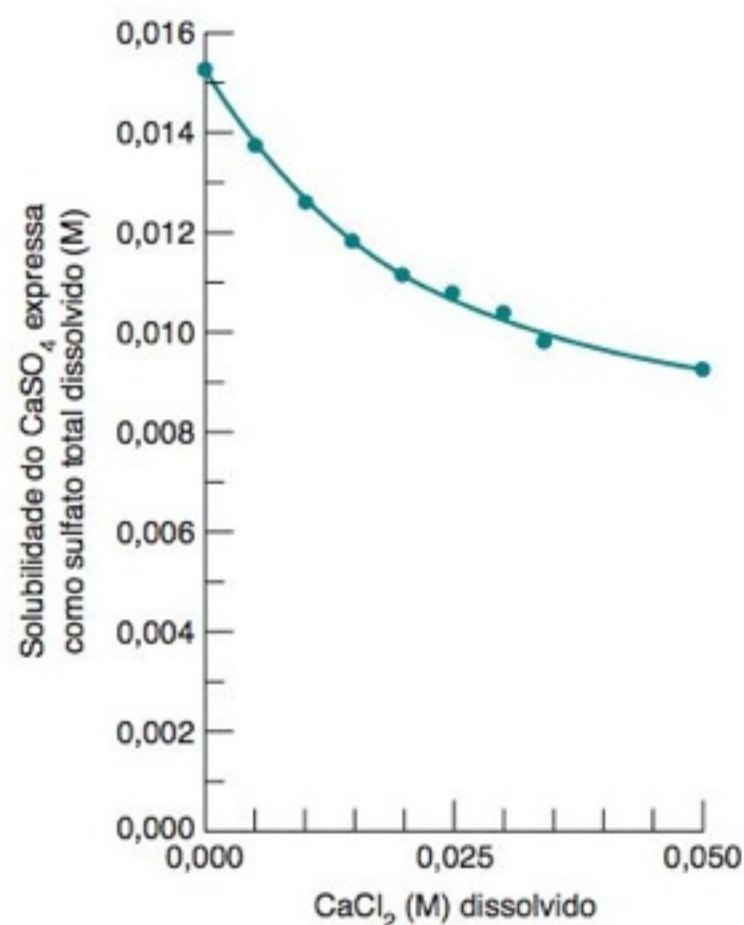


FIGURA 6-1 Solubilidade do CaSO_4 em soluções contendo CaCl_2 dissolvido. A solubilidade é expressa como sulfato total dissolvido, o que significa os íons SO_4^{2-} livres e o par iônico $\text{CaSO}_4(aq)$. [Dados obtidos da referência 8.]



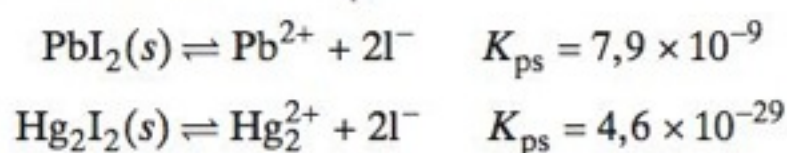
FIGURA 6-2 O sólido amarelo, iodeto de chumbo(II) (PbI_2), precipita quando uma solução incolor de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) é adicionada a uma solução incolor de iodeto de potássio (KI). [Foto de Chip Clark.]

o produto $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ é constante no equilíbrio na presença de excesso de CaSO_4 sólido. Se a concentração de Ca^{2+} for aumentada pela adição de outra fonte de Ca^{2+} , tal como CaCl_2 , a concentração de SO_4^{2-} tem que diminuir para que o produto $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ permaneça constante. Em outras palavras, uma quantidade menor de $\text{CaSO}_4(s)$ se dissolverá caso Ca^{2+} ou SO_4^{2-} já estejam presentes na solução, oriundos de alguma outra fonte. A Figura 6-1 mostra como a solubilidade de CaSO_4 diminui na presença de CaCl_2 dissolvido.

Essa aplicação do princípio de Le Châtelier é conhecida como **efeito do íon comum**. A solubilidade de um sal diminui se um de seus íons constituintes já estiver presente na solução.

Separação por Precipitação

Às vezes podemos separar um determinado íon de outros através de reações de precipitação.¹¹ Por exemplo, considere uma solução contendo íons chumbo(II) (Pb^{2+}) e íons mercúrio(I) (Hg_2^{2+}), cada um deles na concentração de 0,010 M. Esses íons formam iodetos insolúveis (Figura 6-2), mas o iodeto de mercúrio(I) é consideravelmente menos solúvel, como indicado pelo seu menor valor de K_{ps} :



É possível diminuir a concentração de Hg_2^{2+} em 99,990% por precipitação seletiva com I^- sem precipitar Pb^{2+} ?

Estamos perguntando se é possível diminuir a concentração do $[\text{Hg}_2^{2+}]$ a 0,010% de 0,010 M = $1,0 \times 10^{-6}$ M sem precipitar Pb^{2+} . Fazemos o seguinte experimento: Adicionamos I^- em quantidade suficiente para precipitar 99,990% do Hg_2^{2+} , considerando que todo o I^- adicionado reage com o Hg_2^{2+} e nenhum I^- reage com o Pb^{2+} . Para sabermos se algum Pb^{2+} precipitaria, precisamos saber a concentração de I^- que permanece em solução em equilíbrio com o $\text{Hg}_2\text{I}_2(s)$ precipitado mais o Hg_2^{2+} que não reagiu ($1,0 \times 10^{-6}$ M).

$$\begin{aligned}\text{Hg}_2\text{I}_2(s) &\xrightleftharpoons{K_{ps}} \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- \\ [\text{Hg}_2^{2+}][\text{I}^-]^2 &= K_{ps} \\ (1,0 \times 10^{-6})[\text{I}^-]^2 &= 4,6 \times 10^{-29} \\ [\text{I}^-] &= \sqrt{\frac{4,6 \times 10^{-29}}{1,0 \times 10^{-6}}} = 6,8 \times 10^{-12} \text{ M}\end{aligned}$$

Essa concentração de I^- provocará a precipitação do Pb^{2+} 0,010 M? Isto é, o produto de solubilidade do PbI_2 é excedido?

O menor valor de K_{ps} implica uma menor solubilidade do Hg_2I_2 porque as estequiometrias das duas reações são as mesmas. Se as estequiometrias fossem diferentes, não poderíamos dizer que um K_{ps} menor implicaria menor solubilidade.

Pergunta Caso queiramos saber se uma pequena quantidade de Pb^{2+} coprecipita com Hg_2I_2 , devemos medir a concentração do Pb^{2+} na água-mãe (a solução) ou no precipitado? Qual dessas medidas é mais sensível? “Sensível”, neste caso, significa ser capaz de identificar uma coprecipitação em pequena escala. (Resposta: Devemos medir a concentração de Pb^{2+} no precipitado.)

$$Q = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = (0,010)(6,8 \times 10^{-12})^2 = 4,6 \times 10^{-25} < K_{ps} \text{ (para o } \text{PbI}_2\text{)}$$

O quociente de reação, $Q = 4,6 \times 10^{-25}$, é menor que o K_{ps} para o $\text{PbI}_2 = 7,9 \times 10^{-9}$. Portanto, o Pb^{2+} não precipitará e a separação entre o Pb^{2+} e o Hg_2^{2+} é factível. Desta forma, é previsto que a adição de I^- à solução de Pb^{2+} e Hg_2^{2+} irá precipitar praticamente todo o íon mercúrio(I) antes que algum íon chumbo(II) precipite.

Infelizmente, nem tudo é tão simples assim! Fizemos apenas uma previsão de natureza termodinâmica. Se o sistema atinge o equilíbrio, podemos conseguir a separação desejada. Entretanto, ocasionalmente, pode ocorrer a *coprecipitação* de uma substância com a outra. Na **coprecipitação**, uma substância cuja solubilidade ainda não ultrapassou sua solubilidade de precipita conjuntamente com uma outra que, por sua vez, ultrapassou sua solubilidade. Por exemplo, algum Pb^{2+} poderá adsorver-se na superfície do cristal de Hg_2I_2 ou poderá ocupar espaços dentro do cristal. Nosso cálculo diz que vale a pena tentarmos a separação. Entretanto, *somente um experimento pode mostrar se a separação irá realmente ocorrer.*

6-4 Formação de Complexos

Se o ânion X^- precipita o metal M^+ , observa-se muitas vezes que altas concentrações de X^- fazem com que o sólido MX volte a se dissolver. O aumento da solubilidade advém da formação de **íons complexos**, tal como MX_2^- , que consiste na ligação de dois ou mais íons simples entre si.

Ácidos e Bases de Lewis

Em íons complexos, como PbI^+ , PbI_3^- e PbI_4^{2-} , o íon iodeto, I^- , é denominado um *ligante* do íon Pb^{2+} . Um **ligante** é um átomo, ou um grupo de átomos, ligados à espécie de interesse. Dizemos que o Pb^{2+} age como um *ácido de Lewis* e o I^- age como uma *base de Lewis* nesses complexos. Um **ácido de Lewis** aceita um par de elétrons proveniente de uma **base de Lewis** quando os dois formam uma ligação:

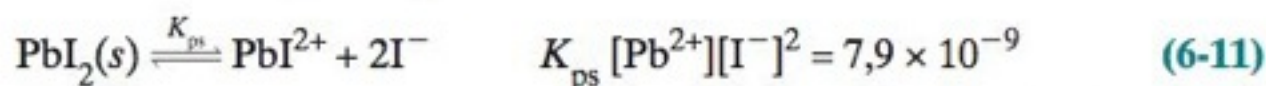
ácido de Lewis + base de Lewis \rightleftharpoons aduto
Receptor de par de elétrons Doador de par de elétrons



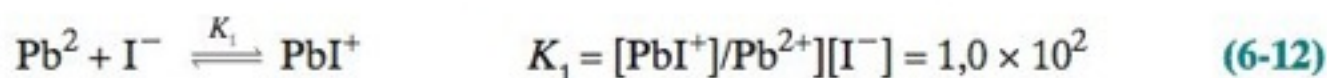
O produto da reação entre um ácido de Lewis e uma base de Lewis chama-se um *aduto*. A ligação formada entre um ácido de Lewis e uma base de Lewis é uma ligação *dativa* ou uma ligação *covalente coordenada*.

Efeito da Formação de Íons Complexos na Solubilidade¹²

Se os íons Pb^{2+} e I^- reagem entre si apenas para formar PbI_2 sólido, então a solubilidade do Pb^{2+} seria sempre muito baixa na presença de excesso de I^- :

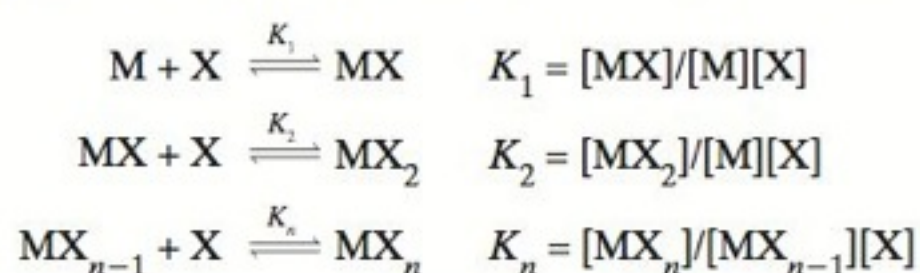


No entanto, observa-se que altas concentrações de I^- causam a dissolução do PbI_2 sólido. Podemos explicar esse fato pela formação de uma série de íons complexos:

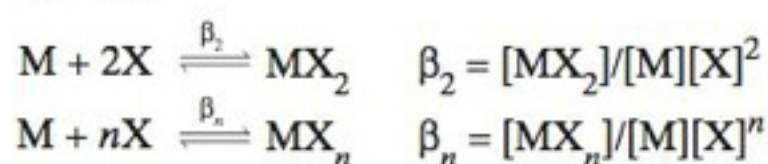


BOXE 6-2 Notação para Constantes de Formação

Constantes de formação são constantes de equilíbrio para a formação de íons complexos. As **constantes de formação das etapas**, representadas por K_i , são definidas como se segue:



As **constantes de formação globais, ou cumulativas**, são representadas por β_i :



Uma relação útil entre essas constantes é que $\beta_n = K_1 K_2 \cdots K_n$. Algumas constantes de formação podem ser encontradas no Apêndice I.

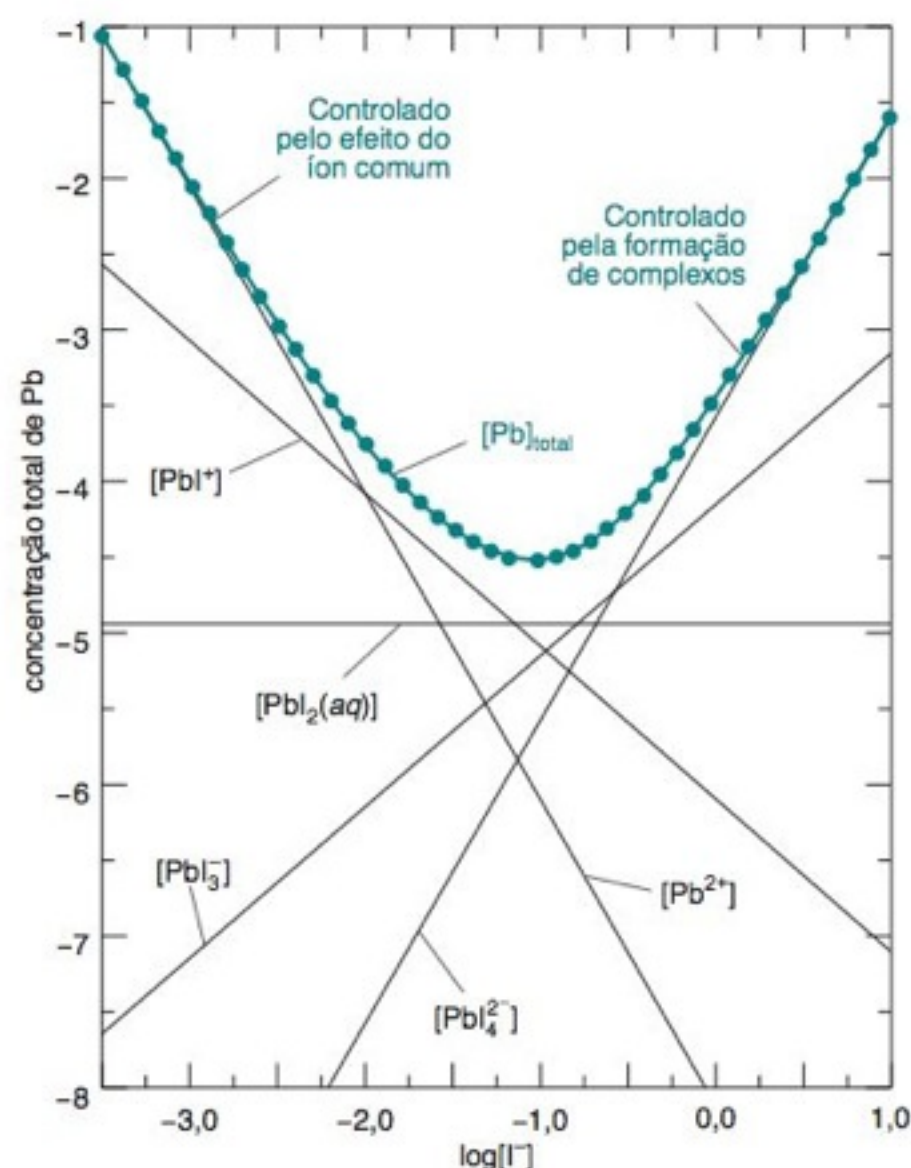
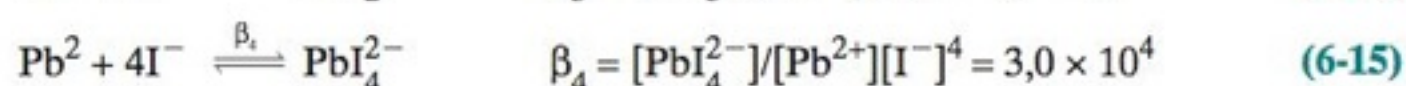
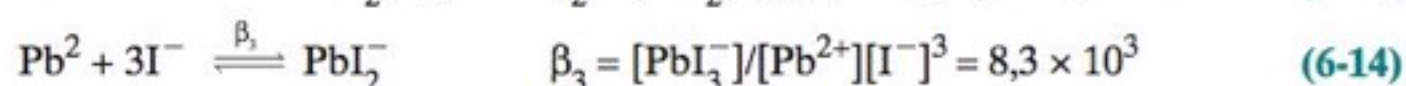
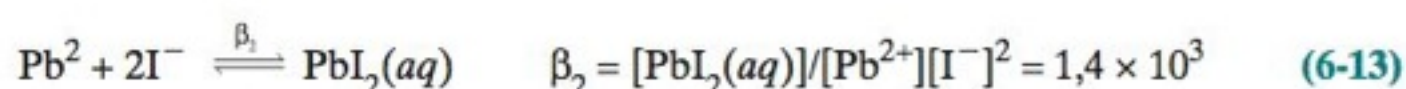


FIGURA 6-3 A solubilidade total do chumbo(II) (curva onde os pontos estão representados por círculos) e a solubilidade de cada espécie individualmente (linhas retas) em função da concentração de iodeto livre. À esquerda do mínimo, $[Pb]_{total}$ é controlada pelo produto de solubilidade do $PbI_2(s)$. Quando $[I^-]$ aumenta, a $[Pb]_{total}$ diminui devido ao efeito do íon comum. Em valores altos de $[I^-]$, o $PbI_2(s)$ se redissolve devido à sua reação com I^- , formando íons complexos solúveis, tais como PbI_4^{2-} . Observe as escalas logarítmicas. A solução é levemente acidulada de modo que a $[PbOH^+]$ é desprezível.



A notação para tais constantes de equilíbrio é discutida no Boxe 6-2.

A espécie $PbI_2(aq)$ na Reação 6-13 é o PbI_2 dissolvido, com dois átomos de iodo ligados a um átomo de chumbo. A Reação 6-13 não é o inverso da Reação 6-11, que se refere ao PbI_2 sólido.

Em baixas concentrações de I^- , a solubilidade do chumbo depende da precipitação do $PbI_2(s)$. No entanto, em altas concentrações de I^- , as Reações 6-12 a 6-15 se deslocam para a direita (princípio de Le Châtelier), e a concentração total do chumbo dissolvido é consideravelmente maior do que a concentração de Pb^{2+} livre (Figura 6-3).

A característica mais útil do equilíbrio químico é que *todos os equilíbrios são satisfeitos simultaneamente*. Se conhecermos a concentração de I^- , podemos calcular a concentração de Pb^{2+} substituindo o valor de $[I^-]$ na expressão da constante de equilíbrio para a Reação 6-11, independentemente de haver ou não outras reações envolvendo o íon Pb^{2+} . A concentração de Pb^{2+} que satisfaz qualquer um dos equilíbrios tem que satisfazer todos os equilíbrios do sistema. Só pode existir uma única concentração de Pb^{2+} na solução.

EXEMPLO Efeito do I^- na Solubilidade do Pb^{2+}

Determine as concentrações das espécies PbI^+ , $PbI_2(aq)$, PbI_3^- e PbI_4^{2-} em uma solução saturada com $PbI_2(s)$, contendo I^- na concentração de (a) 0,001 0 M e (b) 1,0 M.

Solução (a) A partir da expressão de K_{ps} para a Reação 6-11, calculamos

$$[Pb^{2+}] = K_{ps}[I^-]^2 = (7,9 \times 10^{-9})(0,001\,0)^2 = 7,9 \times 10^{-3}\,M$$

A partir das Reações 6-12 a 6-15, podemos calcular as concentrações das outras espécies que contêm chumbo:

$$\begin{aligned} [PbI^+] &= K_1[Pb^{2+}][I^-] = (1,0 \times 10^2)(7,9 \times 10^{-3})(1,0 \times 10^{-3}) \\ &= 7,9 \times 10^{-4}\,M \end{aligned}$$

$$[PbI_2(aq)] = \beta_2[Pb^{2+}][I^-]^2 = 1,1 \times 10^{-5}\,M$$

$$[PbI_3^-] = \beta_3[Pb^{2+}][I^-]^3 = 6,6 \times 10^{-8}\,M$$

$$[PbI_4^{2-}] = \beta_4[Pb^{2+}][I^-]^4 = 2,4 \times 10^{-10}\,M$$

(b) Se usarmos $[I^-] = 1,0 \text{ M}$, então cálculos análogos mostram que

$$\begin{aligned} [Pb^{2+}] &= 7,9 \times 10^{-9} \text{ M} & [PbI_3^-] &= 6,6 \times 10^{-5} \text{ M} \\ [PbI^{2+}] &= 7,9 \times 10^{-7} \text{ M} & [PbI_4^{2-}] &= 2,4 \times 10^{-4} \text{ M} \\ [PbI_2(aq)] &= 1,1 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

Teste a Você Mesmo Determine $[Pb^{2+}]$, $[PbI_2(aq)]$ e $[PbI_3^-]$ em uma solução saturada de $PbI_2(s)$ com $[I^-] = 0,10 \text{ M}$. (**Resposta:** $7,9 \times 10^{-7}$, $1,1 \times 10^{-5}$, $6,6 \times 10^{-6} \text{ M}$)

A concentração total de chumbo dissolvido no exemplo anterior é

$$[Pb]_{\text{total}} = [Pb^{2+}] + [PbI^+] + [PbI_2(aq)] + [PbI_3^-] + [PbI_4^{2-}]$$

Quando $[I^-] = 10^{-3} \text{ M}$, $[Pb]_{\text{total}} = 8,7 \times 10^{-3} \text{ M}$, dos quais 91 % são Pb^{2+} . Quando $[I^-]$ aumenta, $[Pb]_{\text{total}}$ diminui por efeito do íon comum na Reação 6-11. Porém, uma concentração de I^- suficientemente alta faz com que se inicie a formação de complexos e o $[Pb]_{\text{total}}$ aumenta na Figura 6-3. Quando $[I^-] = 1,0 \text{ M}$, $[Pb]_{\text{total}} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ M}$, dos quais 76 % são PbI_4^{2-} .

As Constantes de Equilíbrio Tabeladas Não São Geralmente “Constantes”

Se procurarmos em dois livros diferentes o valor da constante de equilíbrio de uma reação química, há uma grande chance que os valores encontrados sejam diferentes (algumas vezes por um fator de 10 ou mais).¹³ Essa discrepância acontece porque o valor da constante pode ter sido determinado em condições diferentes e, talvez, usando técnicas diferentes.

Uma fonte comum de variação nos valores publicados de K é a composição iônica da solução. Observe se o valor de K é publicado para uma determinada composição iônica (por exemplo, $NaClO_4$ 1 M) ou se o valor de K foi obtido pela extrapolação para uma concentração iônica zero. Se precisarmos usar uma constante de equilíbrio em um determinado trabalho, escolhamos um valor de K que tenha sido medido nas condições mais próximas daquelas que usaremos.

6-5 Ácidos e Bases Próticos

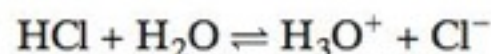
A compreensão do comportamento dos ácidos e das bases é essencial para todas as áreas que tenham algo a ver com a química. Em química analítica, devemos quase sempre levar em conta o efeito do pH em reações analíticas envolvendo formação de complexos ou reações de oxirredução. O pH pode afetar a conformação e as cargas das moléculas – fatores que ajudam na determinação de quais moléculas podem ser separadas de outras em cromatografia e eletroforese e quais moléculas serão detectadas em alguns tipos de espectrometria de massa.

Na química em meio aquoso um **ácido** é definido como uma substância que, quando adicionada à água, aumenta a concentração de H_3O^+ (**íon hidrônio**). Ao contrário, uma **base** diminui a concentração de H_3O^+ . Veremos que uma diminuição da concentração de H_3O^+ requer, necessariamente, um aumento na concentração de OH^- . Consequentemente, a presença de uma base aumenta a concentração de OH^- em solução aquosa.

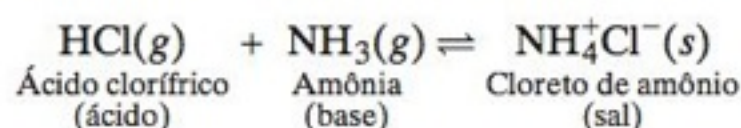
A palavra *prótico* refere-se à transferência química de H^+ de uma molécula para outra. A espécie H^+ é também chamada de *próton*, pois é a espécie que resulta quando um átomo de hidrogênio perde seu elétron. O íon hidrônio, H_3O^+ , é a combinação do H^+ com H_2O . Embora H_3O^+ seja uma representação mais precisa do que H^+ para o íon hidrogênio em solução aquosa, usaremos neste livro, sem distinção, as representações H_3O^+ e H^+ .

Ácidos e Bases de Brønsted-Lowry

Brønsted e Lowry classificaram os *ácidos como doadores de prótons e as bases como receptores de prótons*. O HCl é um ácido (doador de próton) e, por isso, aumenta a concentração de H_3O^+ na água:



A definição de Brønsted e Lowry não requer que o H_3O^+ seja formado. Essa definição pode, portanto, ser estendida a solventes não aquosos e igualmente para a fase gasosa:



O efeito no equilíbrio químico de íons presentes em solução é o assunto do Capítulo 7.

Ácido de Brønsted e Lowry: doador de prótons

Base de Brønsted e Lowry: receptor de prótons

J. N. Brønsted (1879-1947), da Universidade de Copenhague, e T. M. Lowry (1874-1936), da Universidade de Cambridge, publicaram de forma independente, em 1923, as suas definições de ácidos e bases.

No restante deste livro, quando falarmos em ácidos e bases estaremos falando de ácidos e bases de Brønsted-Lowry.

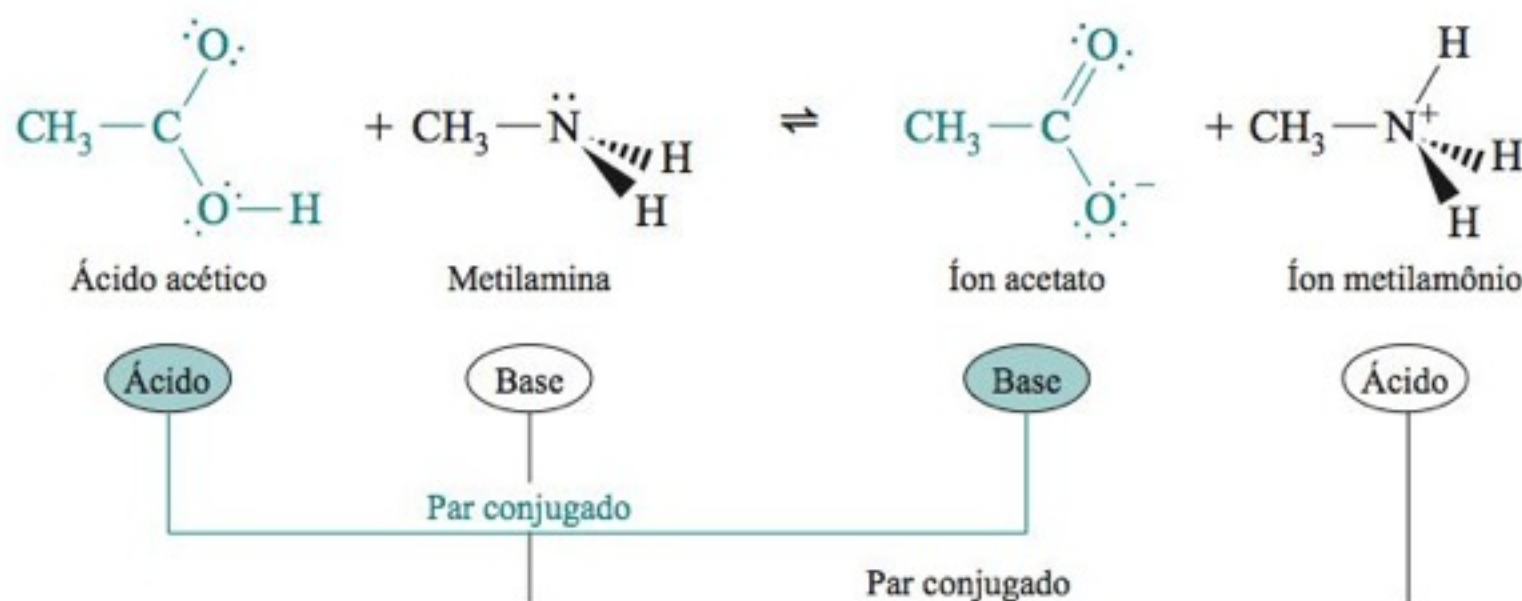
Sais

Qualquer sólido iônico, como, por exemplo, o cloreto de amônio, é chamado de **sal**. Em um sentido formal, um sal pode ser pensado como o produto de uma reação ácido-base. Quando um ácido e uma base reagem, dizemos que eles se **neutralizam**. A maioria dos sais, que contêm cátions e ânions, que têm a carga positiva +1 ou negativa -1, são eletrólitos fortes, ou seja, em soluções aquosas diluídas, eles se dissociam completamente em íons. Desse modo, o cloreto de amônio em solução aquosa produz NH_4^+ e Cl^- :



Ácidos e Bases Conjugados

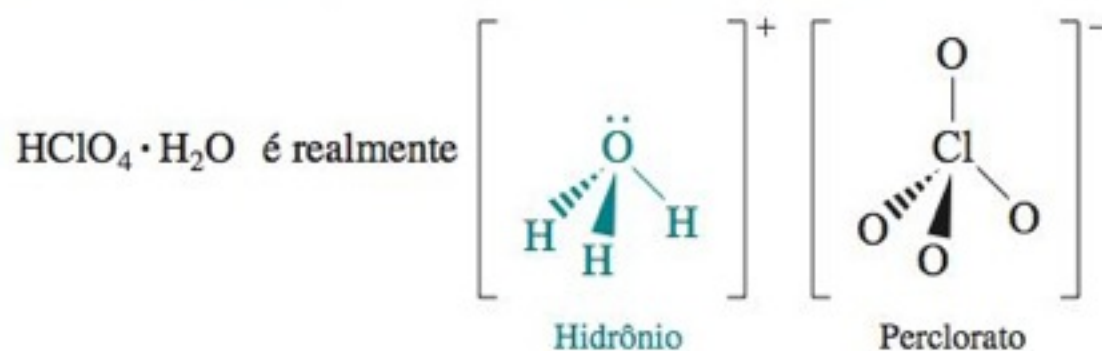
Os produtos de uma reação entre um ácido e uma base também são classificados como ácidos e bases:



O íon acetato é uma base, pois pode aceitar um próton formando o ácido acético. O íon metilamônio é um ácido, pois pode doar um próton formando a metilamina, uma base. Dizemos que o ácido acético e o íon acetato são um **par ácido-base conjugado**. A metilamina e o íon metilamônio são também um par conjugado. *Ácidos e bases conjugados estão relacionados entre si pelo ganho ou pela perda de um H^+ .*

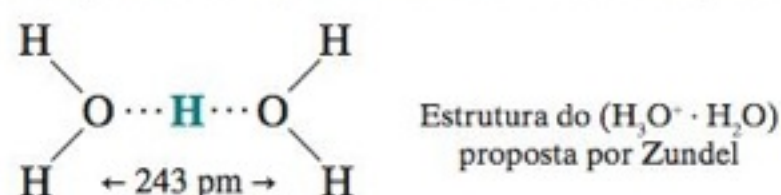
A Natureza do H^+ e do OH^-

É certo que o próton não existe sozinho em água. A fórmula mais simples encontrada em alguns sais cristalinos é H_3O^+ . Por exemplo, cristais de ácido perclórico monohidratados contêm íons hidrônio piramidal (também chamadas de *hidroxônio*):



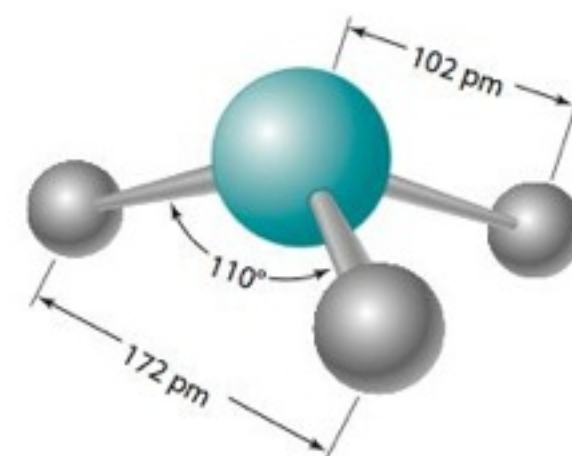
A fórmula $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é uma maneira de especificar a composição de uma substância, quando não conhecemos a sua estrutura. Uma fórmula mais exata seria $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$.

As dimensões médias do cátion H_3O^+ em vários cristais são mostradas na Figura 6-4. Em solução aquosa, o H_3O^+ está firmemente associado a três moléculas de água por ligações de hidrogênio excepcionalmente fortes (Figura 6-5). O cátion H_5O_2^+ é outra espécie simples na qual o íon hidrogênio é compartilhado por duas moléculas de água.^{16,17}



Em fase gasosa, o íon H_3O^+ pode estar envolvido por 20 moléculas de H_2O juntas por 30 ligações de hidrogênio formando um dodecaedro regular.¹⁸ Em um sal contendo o cátion discreto $(\text{C}_6\text{H}_6)_3\text{H}_3\text{O}^+$, e em solução de benzeno, cada um dos átomos de hidrogênio

Ácidos e bases conjugados estão relacionados pelo ganho ou pela perda de um próton. Nas fórmulas estruturais, como as que são vistas na reação entre o ácido acético e a metilamina, a cunha sólida representa uma ligação vinda de cima do plano do papel e a cunha pontilhada uma ligação vinda de baixo do plano do papel.



Estrutura do H_3O^+ proposta por Eigen

FIGURA 6-4 Estrutura típica do íon hidrônio, H_3O^+ , encontrada em vários cristais.¹⁴ A entalpia de ligação (calor necessário para romper a ligação) da ligação O-H do H_3O^+ é 544 kJ/mol, cerca de 84 kJ/mol maior que a entalpia da ligação O-H na H_2O .

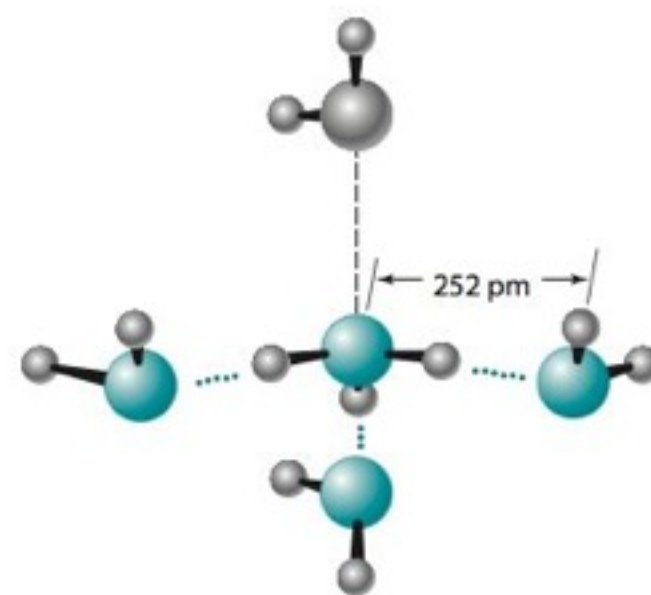
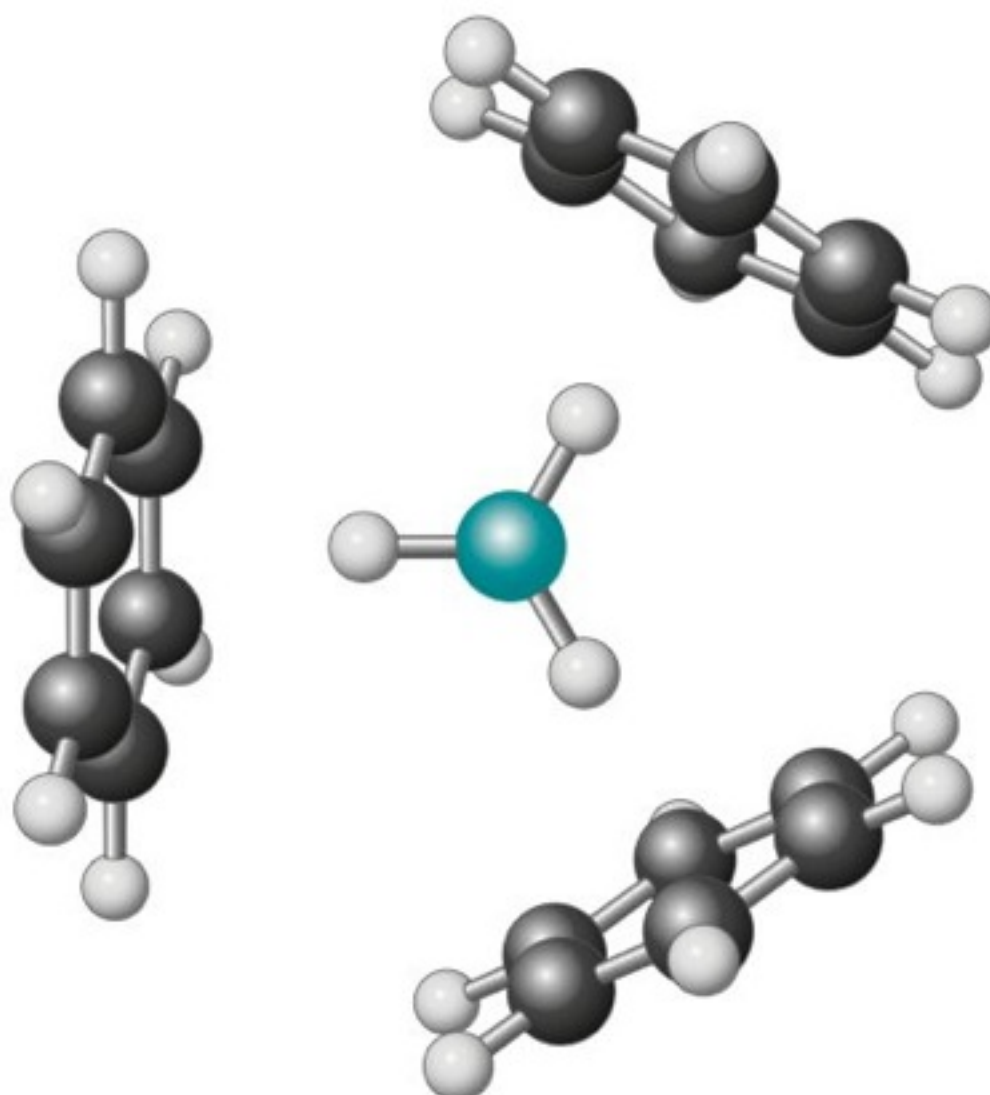


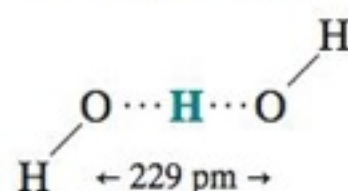
FIGURA 6-5 Ambiente do H_3O^+ aquoso.¹⁴ Três moléculas de água estão ligadas ao H_3O^+ por fortes ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas), e uma H_2O (no alto) é mantida por atrações íon-dipolo fracas (linha tracejada). A distância da ligação de hidrogênio O-H...O é 252 pm (picômetros, 10^{-12} m) é comparável com a distância O-H...O, 283 pm, entre as ligações de hidrogênio em moléculas de água. O cátion $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_3\text{O}^+$, encontrado em alguns cristais, tem uma estrutura semelhante à do $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_3\text{O}^+$, com a remoção da H_2O fracamente ligada no topo.¹⁵

FIGURA 6-6 O cátion $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ encontrado na estrutura cristalina do $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{H}_3\text{O}^+][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^-]$. [De E. S. Stoyanov, K.-C. Kim e C. A. Reed, "The Nature of the H_3O^+ Hydronium Ion in Benzene and Chlorinated Hydrocarbon Solvents", *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1948.]



do íon H_3O^+ piramidal é atraído na direção do centro da nuvem de elétrons pi de um anel benzênico (Figura 6-6).

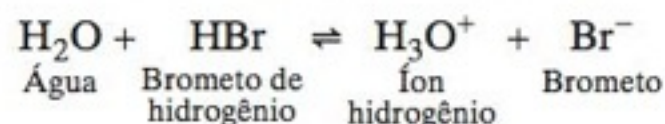
O íon H_3O_2^+ ($\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi analisado por cristalografia de raios X.¹⁹ A ligação central $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$, contém a menor ligação de hidrogênio envolvendo H_2O que já foi observada.



Geralmente vamos escrever H^+ na maioria das equações químicas, embora na verdade queiramos representar o H_3O^+ . Para enfatizar a química da água, iremos escrever H_3O^+ . Por exemplo, a água pode ser tanto um ácido quanto uma base. A água é um ácido em relação ao íon metóxido:



Porém, em relação ao brometo de hidrogênio, a água é uma base:



Autoprotólise

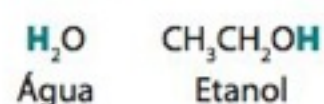
A água sofre autoionização, conhecida como **autoprotólise**, na qual ela age tanto como um ácido, quanto uma base:



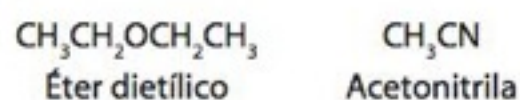
ou



Exemplos de solventes próticos (o próton ácido está em **negrito**):

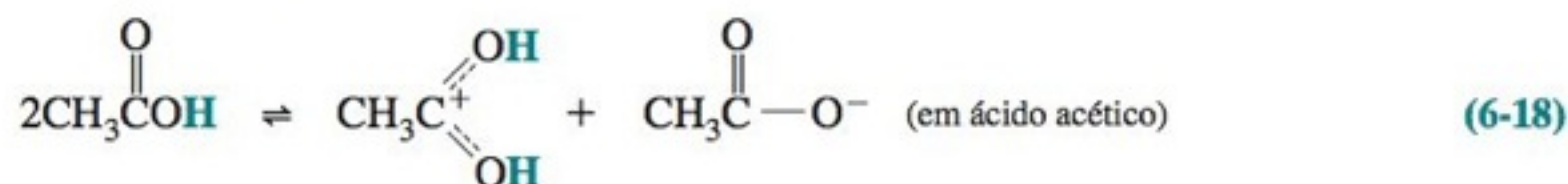


Exemplos de **solventes apróticos** (sem prótons ácidos):



As Reações 6-16 e 6-17 têm o mesmo significado.

Os solventes próticos possuem um íon H^+ reativo e todo solvente prótico sofre autoprotólise. Um exemplo é o ácido acético:



A extensão dessas reações é muito pequena. As *constantes de autoprotólise* (constante de equilíbrio) para as Reações 6-17 e 6-18 são, respectivamente, $1,0 \times 10^{-14}$ e $3,5 \times 10^{-15}$, a 25°C .

TABELA 6-1 Variação de K_w com a temperatura^a

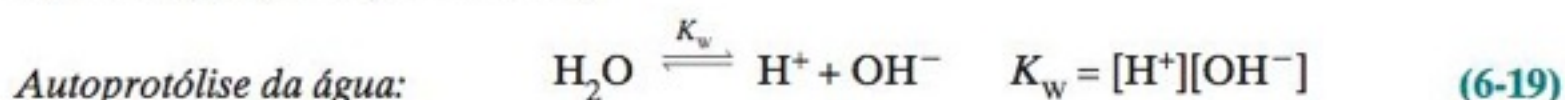
Temperatura (°C)	K_w	$pK_w = -\log K_w$	Temperatura (°C)	K_w	$pK_w = -\log K_w$
0	$1,15 \times 10^{-15}$	14,938	40	$2,88 \times 10^{-14}$	13,541
5	$1,88 \times 10^{-15}$	14,726	45	$3,94 \times 10^{-14}$	13,405
10	$2,97 \times 10^{-15}$	14,527	50	$5,31 \times 10^{-14}$	13,275
15	$4,57 \times 10^{-15}$	14,340	100	$5,43 \times 10^{-13}$	12,265
20	$6,88 \times 10^{-15}$	14,163	150	$2,30 \times 10^{-12}$	11,638
25	$1,01 \times 10^{-14}$	13,995	200	$5,14 \times 10^{-12}$	11,289
30	$1,46 \times 10^{-14}$	13,836	250	$6,44 \times 10^{-12}$	11,191
35	$2,07 \times 10^{-14}$	13,685	300	$3,93 \times 10^{-12}$	11,406

a. As concentrações no produto $[H^+][OH^-]$ nesta tabela são expressas em molalidade em vez de em molaridade. A exatidão do $\log K_w$ é $\pm 0,01$. Para converter molalidade (mol/kg) em molaridade (mol/L), multiplica-se pela massa específica da água em cada temperatura. A 25°C , $K_w = 10^{-13,995}$ (mol/kg)² $(0,997\,05\text{ kg/L})^2 = 10^{-13,998}$ (mol/L)².

FONTE: W. L. Marshall and E. U. Franck, "Ion Product of Water Substance, 0-1000°C, 1-10.000 Bars," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1981**, 10, 295. Para valores de K_w além da faixa de temperatura de 0°C a 800°C e um intervalo de massa específica de $0-1,2\text{ g/cm}^3$, ver A. V. Bandura and S. N. Lvov, "The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Pressure", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, 35, 15.

6-6 pH

A constante de autoprotólise para a água tem o símbolo especial K_w , onde o subscrito w significa água (do inglês "water").



A Tabela 6-1 mostra como K_w varia com a temperatura. Seu valor a $25,0^\circ\text{C}$ é $1,01 \times 10^{-14}$.

Lembre-se de que a H_2O (o solvente) é omitido da constante de equilíbrio. O valor de $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ a 25°C é suficientemente exato para os objetivos deste livro.

EXEMPLO Concentração de H^+ e OH^- em Água Pura, a 25°C

Calcule a concentração de H^+ e OH^- em água pura, a 25°C .

Solução A estequiometria da Reação 6-19 nos diz que H^+ e OH^- são produzidos na razão molar de 1:1. Suas concentrações devem ser iguais. Representando cada uma das concentrações por x , podemos escrever

$$K_w = 1,0 \times 10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [x][x] \Rightarrow x = 1,0 \times 10^{-7}\text{ M}$$

As concentrações de H^+ e OH^- são iguais a $1,0 \times 10^{-7}\text{ M}$ em água pura.

Teste a Você Mesmo Use a Tabela 6-1 para determinar a $[\text{H}^+]$ em água a 100°C e a 0°C . (**Resposta:** $7,4 \times 10^{-7}$ e $3,4 \times 10^{-8}\text{ M}$)

EXEMPLO Concentração de OH^- Quando a $[\text{H}^+]$ É Conhecida

Qual é a concentração de OH^- se $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-3}\text{ M}$? (A partir deste momento, a menos que seja dito outra coisa, assumiremos o valor da temperatura como 25°C .)

Solução Substituindo $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-3}\text{ M}$ na expressão de K_w , temos

$$K_w = 1,0 \times 10^{-14} = (1,0 \times 10^{-3})[\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-11}\text{ M}$$

A concentração de $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-3}\text{ M}$ resulta em $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-11}\text{ M}$. Quando a concentração de H^+ aumenta, a concentração de OH^- necessariamente diminui e vice-versa. A concentração de $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-3}\text{ M}$ resulta em $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-11}\text{ M}$.

Teste a Você Mesmo Determine $[\text{OH}^-]$ se $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-4}\text{ M}$. (**Resposta:** $1,0 \times 10^{-10}\text{ M}$)

Uma definição aproximada de **pH** é o logaritmo negativo da concentração de H^+ .

Definição aproximada de pH:
$$\text{pH} \approx -\log[\text{H}^+] \quad (6-20)$$

O Capítulo 7 define o pH de forma mais exata em termos de *atividades*, mas, para muitas aplicações, a Equação 6-20 é uma boa definição. As medidas de pH com eletrodos de vidro

$\text{pH} \approx -\log[\text{H}^+]$. O termo "pH" foi introduzido em 1909 pelo bioquímico dinamarquês S. P. L. Sørensen, que o chamou de "expoente do íon hidrogênio".²⁰

FIGURA 6-7 O pH de várias substâncias. [De Chem. Eng. News, 14 September 1981.] A chuva mais ácida já registrada nos Estados Unidos (Boxe 14-1) é mais ácida do que o suco de limão. As águas naturais mais ácidas conhecidas são aquelas provenientes de minas, com concentrações totais de metais dissolvidos de 200g/L e de sulfato de 760g/L.²² O pH dessas águas, -3,6, não significa que $[H^+] = 10^{-3,6} M = 4\ 000\ M$! Ele significa que a *atividade* do H^+ (discutida no Capítulo 7) é $10^{-3,6}$.

Para obter a Equação 6-21, fazemos o log de ambos os lados da expressão de K_w :

$$\begin{aligned} K_w &= [H^+][OH^-] \\ \log K_w &= \log[H^+] + \log[OH^-] \\ -\log K_w &= -\log[H^+] - \log[OH^-] \\ 14,00 &= pH + pOH \quad (\text{a } 25^\circ C) \end{aligned}$$

Os valores de pH são normalmente medidos com um *eletrodo de vidro*. Seu funcionamento é descrito no Capítulo 14.

A superfície da água ou do gelo tem um pH = -2 unidades mais ácido do que o pH do seio porque o H_3O^+ é mais estável na superfície. A acidez da superfície pode ser importante para o estudo da química das nuvens atmosféricas.²¹

TABELA 6-2 Ácidos e bases fortes comuns

Fórmula	Nome
Ácidos	
HCl	Ácido clorídrico (cloreto de hidrogênio)
HBr	Brometo de hidrogênio
HI	Iodeto de hidrogênio
H ₂ SO ₄ ^a	Ácido sulfúrico
HNO ₃	Ácido nítrico
HClO ₄	Ácido perclórico
Bases	
LiOH	Hidróxido de lítio
NaOH	Hidróxido de sódio
KOH	Hidróxido de potássio
RbOH	Hidróxido de rubídio
CsOH	Hidróxido de célio
R ₄ NOH ^b	Hidróxido quaternário de amônio

a. Para o H₂SO₄, apenas a ionização do primeiro próton é completa. A dissociação do segundo próton possui uma constante de equilíbrio de $1,0 \times 10^{-2}$.

b. Essa é a fórmula geral para qualquer hidróxido de sais do cátion amônio contendo quatro grupamentos orgânicos. Um exemplo é o hidróxido de tetrabutilamônio: $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N^+OH^-$.



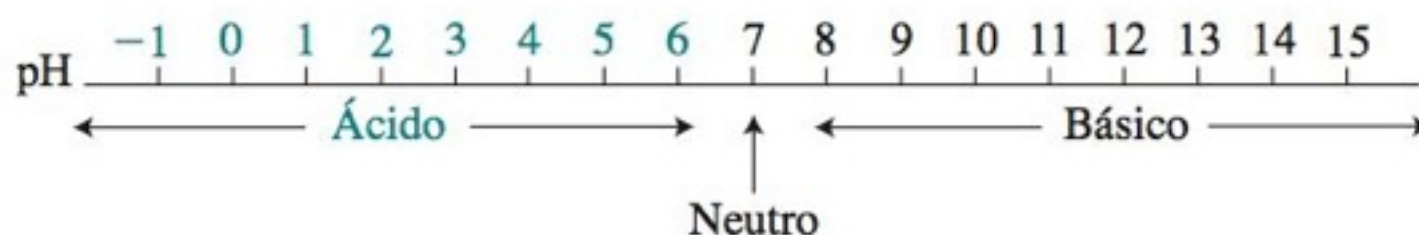
e tampões usadas pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos EUA para definir a escala de pH, são descritas no Capítulo 14.

Em água pura, a 25°C, com $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} M$, o pH é $-\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,00$. Se a concentração de $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-3} M$, então $[H^+] = 1,0 \times 10^{-11} M$ e o pH é 11,00. Uma relação muito útil entre as concentrações de H^+ e OH^- é

$$pH + pOH = -\log(K_w) = 14,00 \text{ a } 25^\circ C \quad (6-21)$$

onde $pOH = -\log[OH^-]$, da mesma forma que $pH = -\log[H^+]$. Esta é uma maneira prática de expressar que, se o pH = 3,58, então $pOH = 14,00 - 3,58 = 10,42$, ou seja, $[OH^-] = 10^{-10,42} = 3,8 \times 10^{-11} M$.

Uma solução é **ácida** se $[H^+] > [OH^-]$. Uma solução é **básica** se $[H^+] < [OH^-]$. A 25°C, uma solução ácida possui um pH abaixo de 7 e uma solução básica possui pH acima de 7.

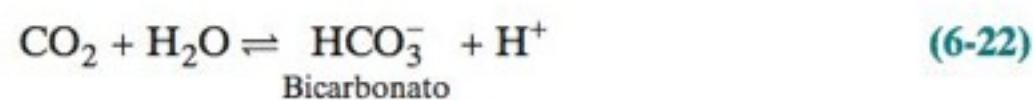


A Figura 6-7 mostra os valores de pH de diversas substâncias comuns.

Embora o pH geralmente se situe no intervalo entre 0 e 14, esses não são os limites de pH. Um pH de -1, por exemplo, significa $-\log[H^+] = -1$; ou $[H^+] = 10 M$. Esta concentração é atingida em uma solução concentrada de um ácido forte, como, por exemplo, o HCl.

Água Pura Existe?

Na maioria dos laboratórios, a resposta é "Não". A água pura, a 25°C, deve ter um pH de 7,00. A água destilada, armazenada na maioria dos laboratórios, é ácida porque contém CO₂ dissolvido, proveniente da atmosfera. O CO₂, em meio aquoso, é um ácido devido a reação



O CO₂ pode ser quase que totalmente eliminado, fervendo-se a água e depois a protegendo do contato com a atmosfera.

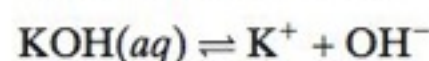
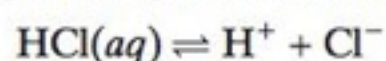
Há mais de um século, medidas cuidadosas da condutividade da água foram feitas por Friedrich Kohlrausch e seus alunos. Para eliminar as impurezas, eles verificaram que era necessário destilar a água 42 vezes consecutivas sob vácuo, de modo a reduzir o valor da condutividade até um valor limite.

6-7 Força dos Ácidos e Bases

Ácidos e bases são normalmente classificados como fortes ou fracos, dependendo se eles reagem quase “completamente” ou apenas “parcialmente” para produzir H^+ ou OH^- . Embora não exista uma distinção nítida entre fraco e forte, alguns ácidos ou bases reagem tão completamente, que são facilmente classificados como ácidos ou bases fortes e, por convenção, todos os outros compostos são chamados de fracos.

Ácidos e Bases Fortes

A Tabela 6-2, que é importante ser memorizada, apresenta alguns ácidos e bases fortes comuns. Por definição, um ácido ou base forte está completamente dissociado em solução aquosa. Isto é, as constantes de equilíbrio para as reações que se seguem, são grandes.



O HCl e o KOH não dissociados praticamente não existem em solução aquosa. A Demonstração 6-2 mostra uma consequência do comportamento do HCl como ácido forte.

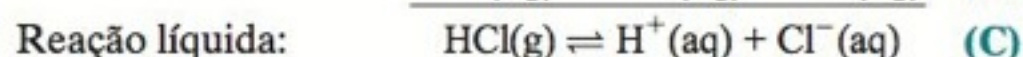
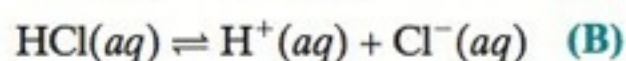
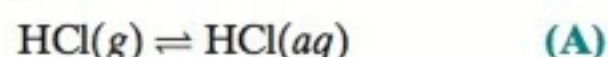
TABELA 6-3 Equilíbrios de hidróxidos de metais alcalinos terrosos

$M(OH)_2(s) \rightleftharpoons M^{2+} + 2OH^-$ $K_{ps} = [M^{2+}][OH^-]^2$ $M^{2+} + OH^- \rightleftharpoons MOH^+$ $K_1 = [MOH^+]/[M^{2+}][OH^-]$		
Metal	$\log K_{ps}$	$\log K_1$
Mg^{2+}	-11,15	2,58
Ca^{2+}	-5,19	1,30
Sr^{2+}	—	0,82
Ba^{2+}	—	0,64

NOTA: 25°C e força iônica = 0.

DEMONSTRAÇÃO 6-2 O Chafariz de HCl

A dissociação completa do HCl em H^+ e Cl^- torna o $HCl(g)$ extremamente solúvel em água.



Como o equilíbrio na Reação B está muito deslocado para a direita, a Reação A também está deslocada para a direita.

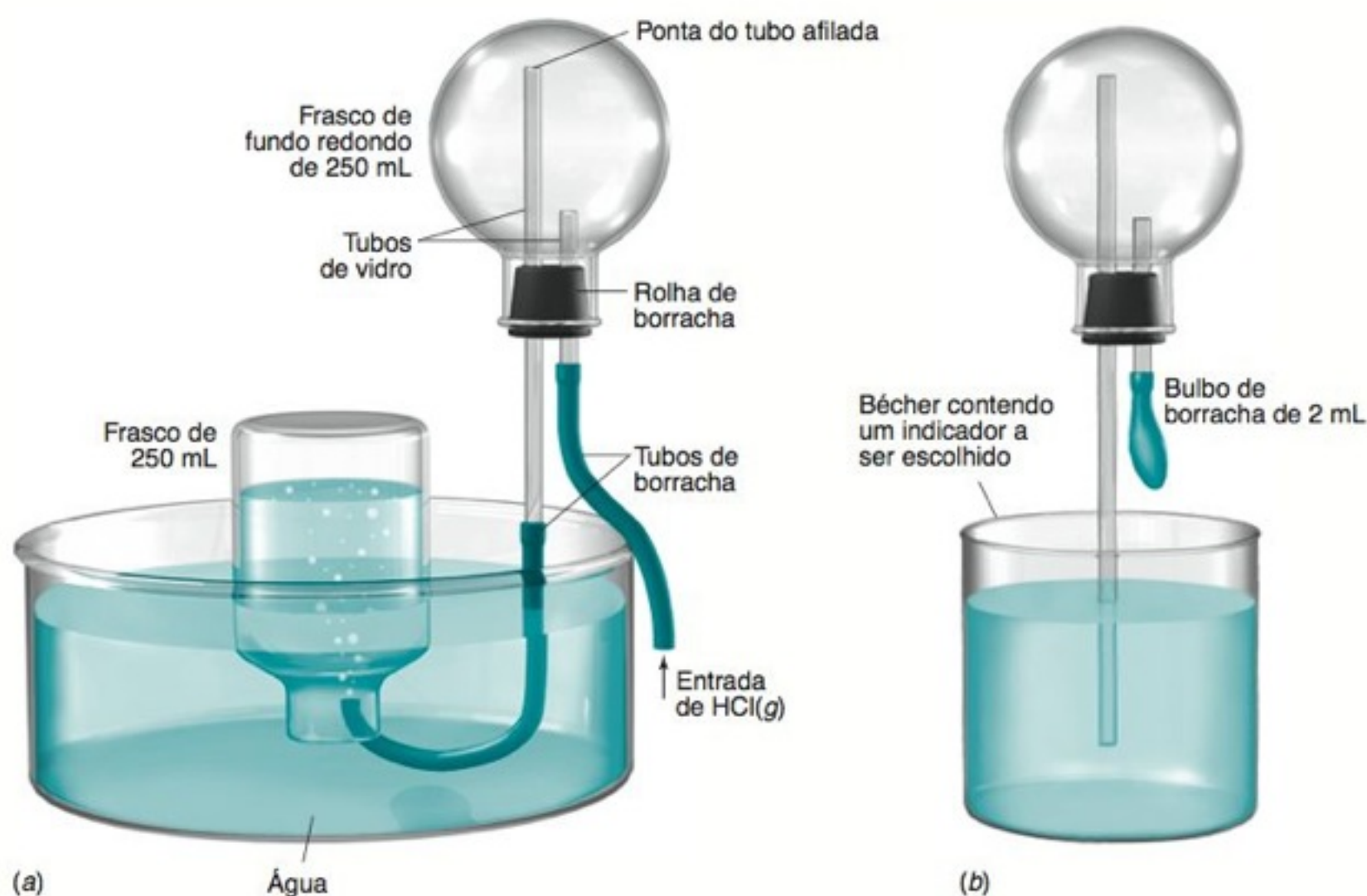
Desafio A variação da energia livre-padrão (ΔG°) para a Reação C é -36,0 kJ/mol. Mostre que a constante de equilíbrio é $2,0 \times 10^6$.

A enorme solubilidade do $HCl(g)$ em água é a base do chafariz de HCl,²³ cuja montagem é vista a seguir. Na Figura a, um balão de fundo redondo de 250 mL, contendo ar, está presente na montagem de forma invertida. O tubo de entrada desse ba-

lão está conectado a uma fonte de $HCl(g)$ e o seu tubo de saída conectado a um frasco invertido contendo água. Como o HCl entra no balão, o ar é deslocado do seu interior para o frasco. Quando o frasco estiver cheio de ar, o balão estará praticamente cheio com $HCl(g)$.

As mangueiras são desconectadas e substituídas por um bécher, contendo uma solução de indicador, e um bulbo de borracha, do tipo usado em conta-gotas (Figura b). Como indicador, usamos o púrpura de metila levemente alcalino, verde acima de pH 5,4 e púrpura abaixo de pH 4,8. Quando ~1 mL de água é esguichada do bulbo de borracha para dentro do balão, cria-se um vácuo e a solução de indicador é sugada para dentro do balão, produzindo um fascinante chafariz (veja a Prancha 1 no encarte em cores).

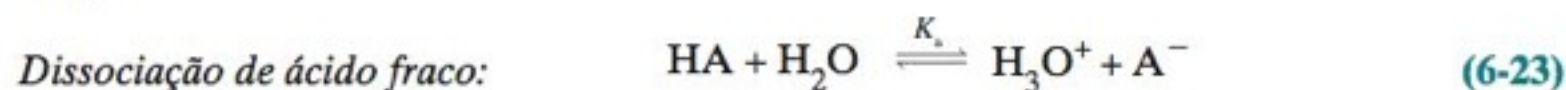
Pergunta Por que se cria um vácuo quando a água é esguichada para dentro do balão e por que o indicador muda de cor ao entrar no balão?



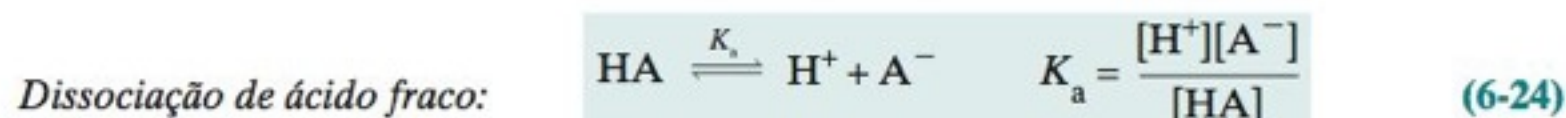
Embora os haletos de hidrogênio HCl, HBr e HI sejam ácidos fortes, o HF *não* é um ácido forte, como é explicado no Boxe 6-3. Para a maioria das finalidades, os hidróxidos de metais alcalinos terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) podem ser considerados bases fortes, embora sejam menos solúveis que os hidróxidos de metais alcalinos e possuam certa tendência para a formação de complexos do tipo MOH^+ (Tabela 6-3). A base mais forte conhecida é a molécula LiO^- em fase gasosa.²⁵

Ácidos e Bases Fracos

Todos os ácidos fracos, representados por HA, reagem com a água doando um próton para a H_2O :



o que significa exatamente o mesmo que



Constante de dissociação ácida:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

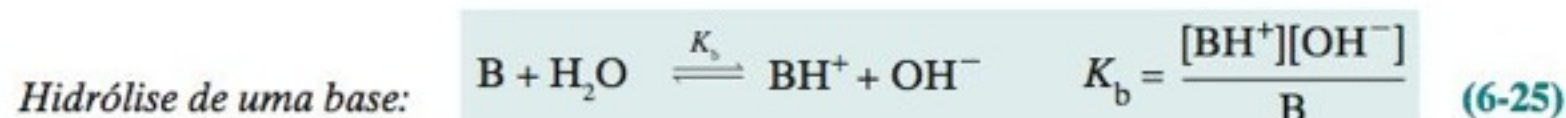
Constante de dissociação da base:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Hidrólise se refere a qualquer reação com água.

A constante de equilíbrio é representada por K_a , e é denominada de **constante de dissociação do ácido**. Por definição, um ácido fraco é aquele que se dissocia apenas parcialmente em água. Essa definição significa que K_a é “pequeno” para um ácido fraco.

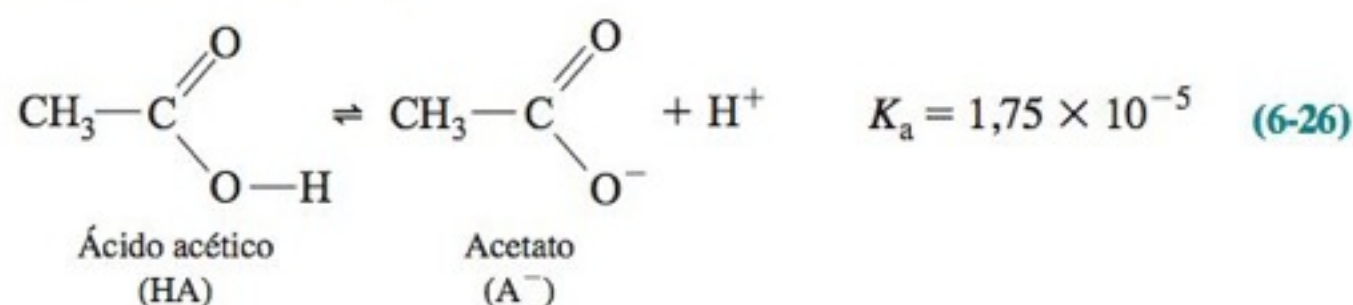
Bases fracas, B, reagem com água, retirando um próton da H_2O :



A constante de equilíbrio K_b é chamada de **constante de dissociação da base** (constante de hidrólise de base), “pequena” para uma base fraca.

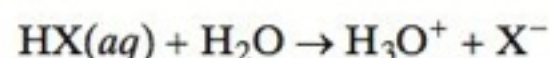
Classes Comuns de Ácidos e Bases Fracos

O ácido acético é um ácido fraco típico.



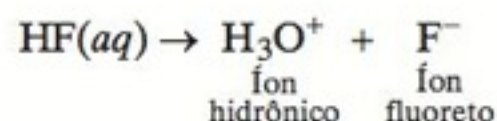
BOXE 6-3 O Comportamento Estranho do Ácido Fluorídrico¹⁴

Os haletos de hidrogênio HCl, HBr e HI são todos ácidos fortes, o que significa que as reações

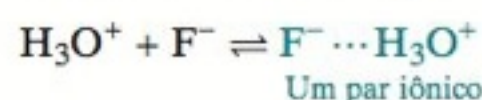


(X = Cl, Br, I) são completas. Por que então o HF se comporta como um ácido fraco?

A resposta é curiosa. Inicialmente, o HF doa completamente seu próton para a H_2O :



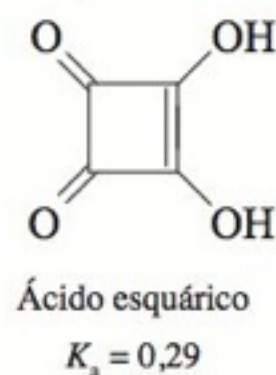
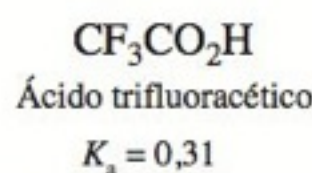
No entanto, o fluoreto forma uma ligação de hidrogênio mais forte do que qualquer outro íon. O íon hidrônio permanece firmemente associado ao F^- através de uma ligação de hidrogênio. Chamamos as associações desse tipo de **par iônico**.



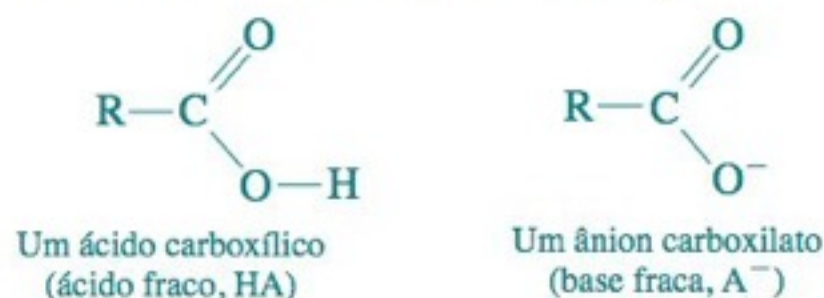
Pares iônicos são comuns em soluções aquosas de qualquer íon com uma carga maior que 1. A regra é a presença de pares iônicos em solventes não aquosos, que não promovem a dissociação iônica tão bem quanto a água.

Assim, o HF não se comporta como um ácido forte porque os íons F^- e H_3O^+ permanecem associados entre si. Dissolver um mol do ácido forte HCl em água produz um mol de H_3O^+ livre. Dissolver um mol do ácido “fraco” HF em água produz muito pouco H_3O^+ livre.

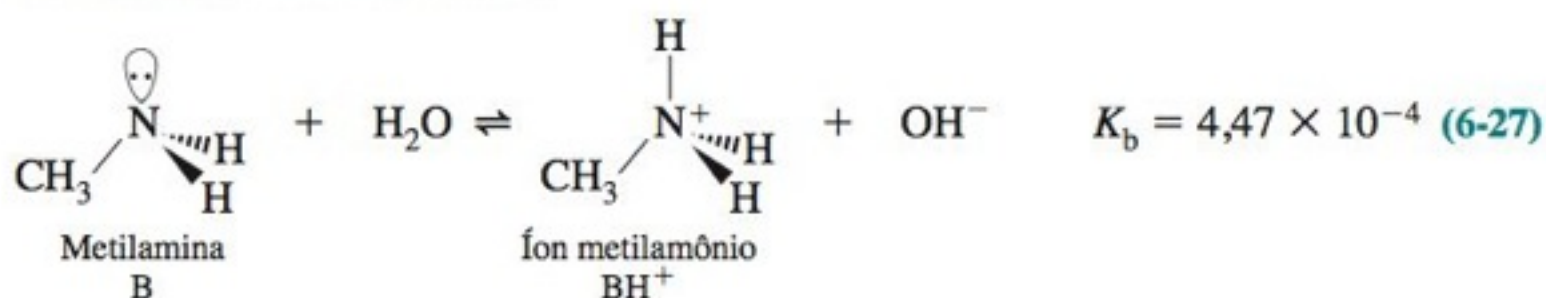
O HF não é o único com a tendência de formar pares iônicos. Suspeita-se de que vários ácidos moderadamente fortes, tais como os mostrados a seguir, existem predominantemente como pares iônicos em solução aquosa ($\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+$).²⁴



O ácido acético é um representante dos ácidos carboxílicos, que têm a fórmula geral RCO_2H , onde R é um grupamento orgânico. Os **ácidos carboxílicos em sua maioria são ácidos fracos, e a maioria dos ânions carboxilatos são bases fracas.**



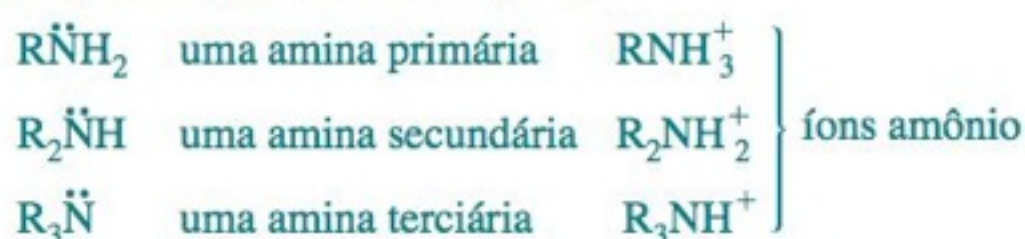
A metilamina é uma base fraca.



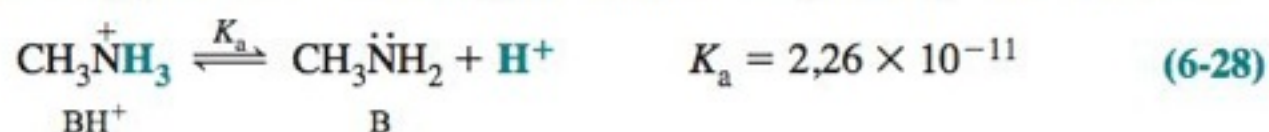
Os ácidos carboxílicos (RCO_2H) e os íons amônio (R_3NH^+) são ácidos fracos.

Os ânions carboxilato (RCO_2^-) e as aminas (R_3N) são bases fracas.

As aminas são compostos que contêm nitrogênio:

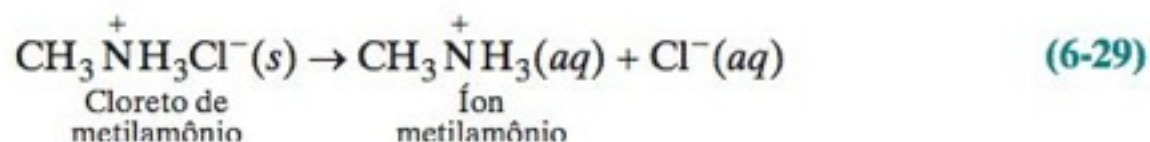


As **aminas são bases fracas e os íons amônio são ácidos fracos.** A “mãe” de todas as aminas é a amônia, NH_3 . Quando uma base como a metilamina reage com água, o produto é um ácido conjugado. Ou seja, o íon metilamônio, produzido na Reação 6-27, é um ácido fraco:



O íon metilamônio é o ácido conjugado da metilamina.

Devemos aprender a reconhecer se um composto tem propriedades ácidas ou básicas. O sal cloreto de metilamônio, por exemplo, dissocia-se completamente em solução aquosa formando o cátion metilamônio e o ânion cloreto:



Embora normalmente representemos uma **base** por **B** e um **ácido** por **HA**, é importante ter em mente que **BH⁺** também é um **ácido** e **A⁻** também é uma **base**.

O cloreto de metilamônio é um ácido fraco porque

1. Ele se dissocia em CH_3NH_3^+ e Cl^- .
2. O CH_3NH_3^+ é um ácido fraco, sendo conjugado do CH_3NH_2 , uma base fraca.
3. O Cl^- não tem propriedades alcalinas. Ele é conjugado do HCl, um ácido forte. Isto é, o HCl se dissocia completamente.

Li ⁺ 13,64	Be													
Na ⁺ 13,9	Mg ²⁺ 11,4	<div><div></div><div>→</div><div>Força crescente do ácido</div></div>												
K	Ca ²⁺ 12,70	Sc ³⁺ 4,3	Ti ³⁺ 1,3	VO ²⁺ 5,7	Cr ²⁺ 5,5 ^a Cr ³⁺ 3,66	Mn ²⁺ 10,6	Fe ²⁺ 9,4 Fe ³⁺ 2,19	Co ²⁺ 9,7 Co ³⁺ 0,5 ^b	Ni ²⁺ 9,9	Cu ²⁺ 7,5	Zn ²⁺ 9,0	Al ³⁺ 5,00	Ga ³⁺ 2,6	Ge
Rb	Sr 13,18	Y ³⁺ 7,7	Zr ⁴⁺ −0,3	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh ³⁺ 3,33 ^c	Pd ²⁺ 1,0	Ag ⁺ 12,0	Cd ²⁺ 10,1	In ³⁺ 3,9	Sn ²⁺ 3,4	Sb
Cs	Ba ²⁺ 13,36	La ³⁺ 8,5	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ₂ ²⁺ 5,3 ^d Hg ²⁺ 3,40	Tl ⁺ 13,21	Pb ²⁺ 7,6	Bi ³⁺ 1,1
Ce ³⁺ 9,1 ^b	Pr ³⁺ 9,4 ^b	Nd ³⁺ 8,7 ^b	Pm	Sm ³⁺ 8,6 ^b	Eu ³⁺ 8,6 ^d	Gd ³⁺ 9,1 ^b	Tb ³⁺ 8,4 ^d	Dy ³⁺ 8,4 ^d	Ho ³⁺ 8,3	Er ³⁺ 9,1 ^b	Tm ³⁺ 8,2 ^d	Yb ³⁺ 8,4 ^b	Lu ³⁺ 8,2 ^d	

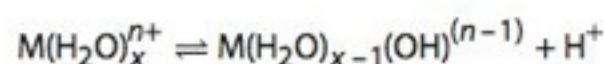
Força iônica = 0, a não ser que indicada em sobrescrito.

a. Força iônica = 1 M b. Força iônica = 3 M c. Força iônica = 2,5 M d. Força iônica = 0,5 M

FIGURA 6-8 Constantes de dissociação ácidas ($-\log K_a$) para íons metálicos em meio aquoso: $\text{M}^{n+} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_a} \text{MOH}^{(n-1)+} + \text{H}^+$. Por exemplo, para o Li^+ , $K_a = 10^{-13,64}$. No Capítulo 8, aprenderemos que os números desta tabela são chamados de $\text{p}K_a$. Os metais sombreados mais escuros são os ácidos mais fortes. [Dados retirados de R. M. Smith, A. E. Martell e R. J. Motekaitis, *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database 46* (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2001).]

Desafio O fenol (C_6H_5OH) é um ácido fraco. Explique por que uma solução de fenolato de potássio ($C_6H_5O^-K^+$), um composto iônico, é alcalina.

Íons de metais em meio aquoso estão associados a (hidratados por) muitas moléculas de H_2O , de modo que a reação de dissociação do ácido é escrita mais corretamente como



Notação para constantes de dissociação ácidas e básicas: K_{a1} refere-se às espécies ácidas com a maioria dos prótons e K_{b1} refere-se às espécies básicas com o menor número de prótons. O subscrito "a", relativo às constantes de dissociação ácidas, é normalmente omitido.

O íon metilamônio, sendo o ácido conjugado da metilamina, é um ácido fraco (Reação 6-28). O íon cloreto é a base conjugada do HCl, um ácido forte. Em outras palavras, o Cl^- não possui uma tendência real de se associar ao H^+ , pois, caso contrário, o HCl não seria um ácido forte. A solução de cloreto de metilamônio será ácida, porque o íon metilamônio é um ácido e o Cl^- não é uma base.

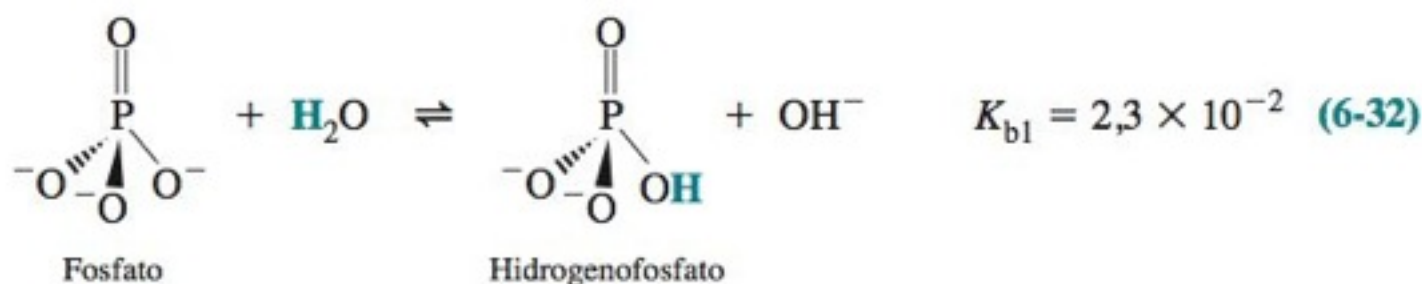
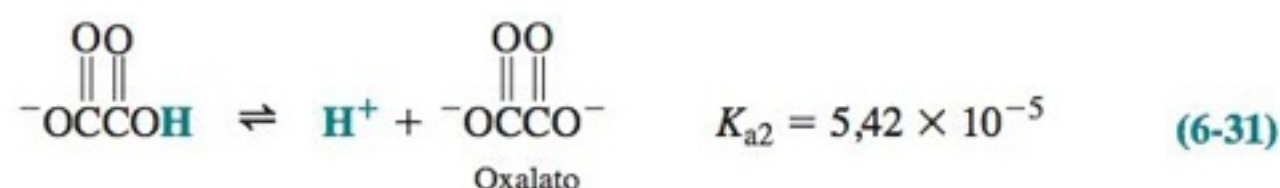
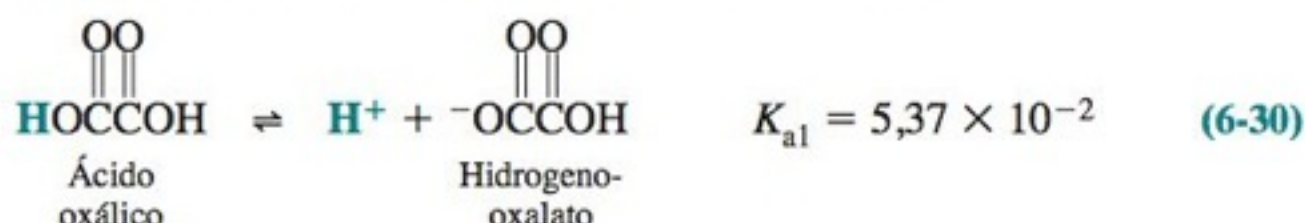
Cátions metálicos M^{n+} agem como ácidos fracos através da hidrólise ácida para formar $M(OH)^{(n-1)+}$.²⁶ A Figura 6-8 apresenta as constantes de dissociação dos ácidos para a reação



Íons metálicos monovalentes são ácidos muito fracos (Na^+ , $K_a = 10^{-13,9}$). Íons bivalentes tendem a ser mais fortes (Fe^{2+} , $K_a = 10^{-9,4}$) e os íons trivalentes são ácidos ainda mais fortes (Fe^{3+} , $K_a = 10^{-2,19}$).

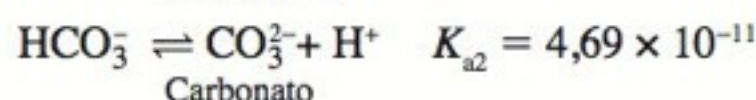
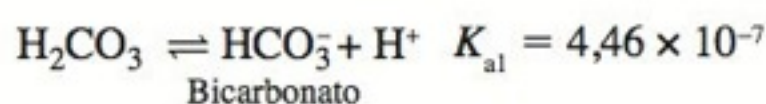
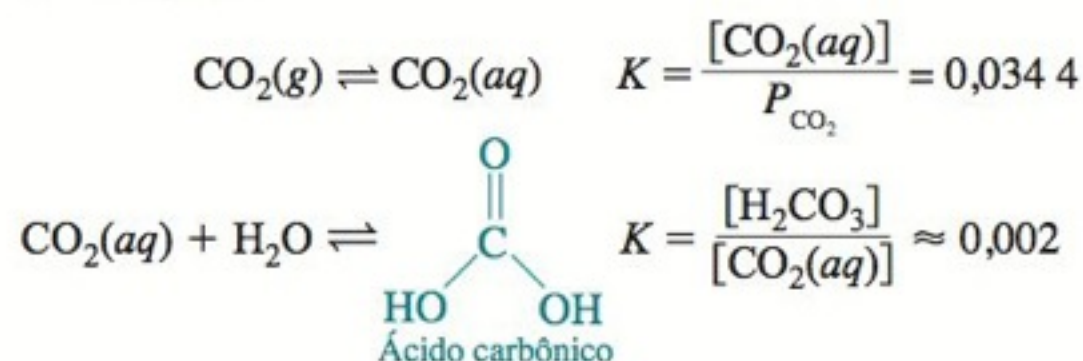
Ácidos e Bases Polipróticos

Ácidos e bases polipróticos são compostos que podem doar ou receber mais de um próton. O ácido oxálico, por exemplo, é diprótico, e o íon fosfato é tribásico:

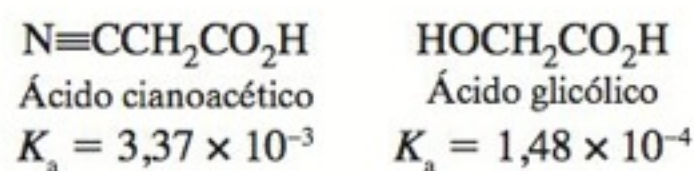
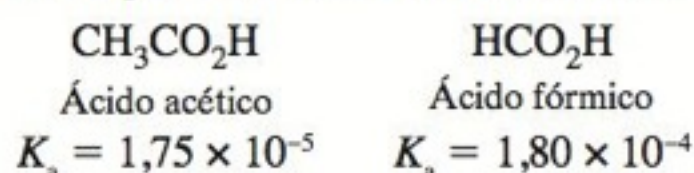


BOXE 6-4 Ácido Carbônico²⁷

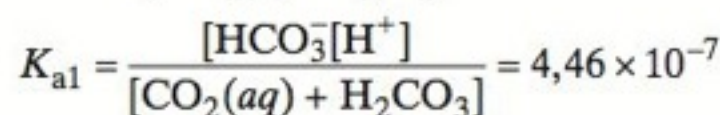
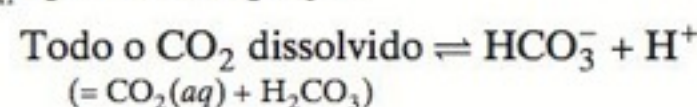
O ácido carbônico é formado pela reação do dióxido de carbono com água:



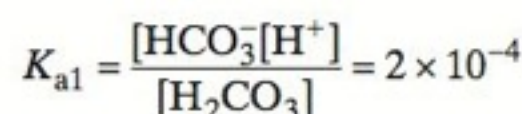
Seu comportamento como um ácido diprótico a princípio parece anômalo, porque o valor de K_{a1} é cerca de 10^2 a 10^4 vezes menor do que o K_a para outros ácidos carboxílicos.



A razão para essa anomalia não é que o H_2CO_3 se comporte de maneira anormal, mas sim, porque que o valor comumente dado para K_{a1} aplica-se à equação

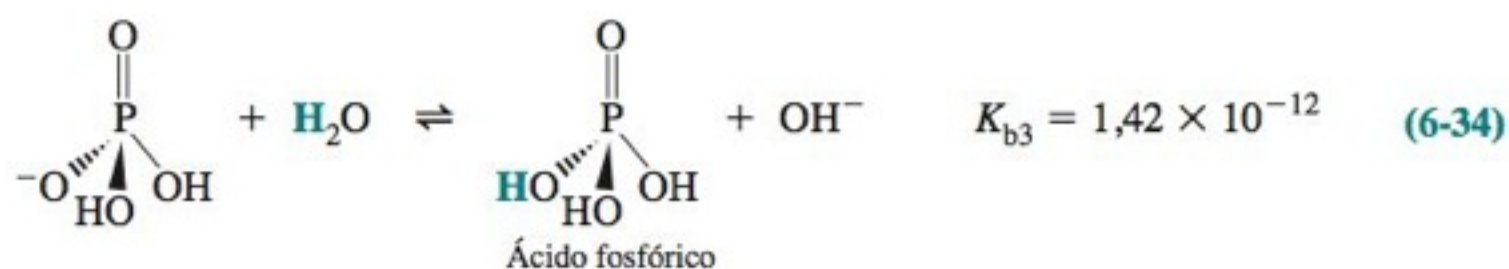
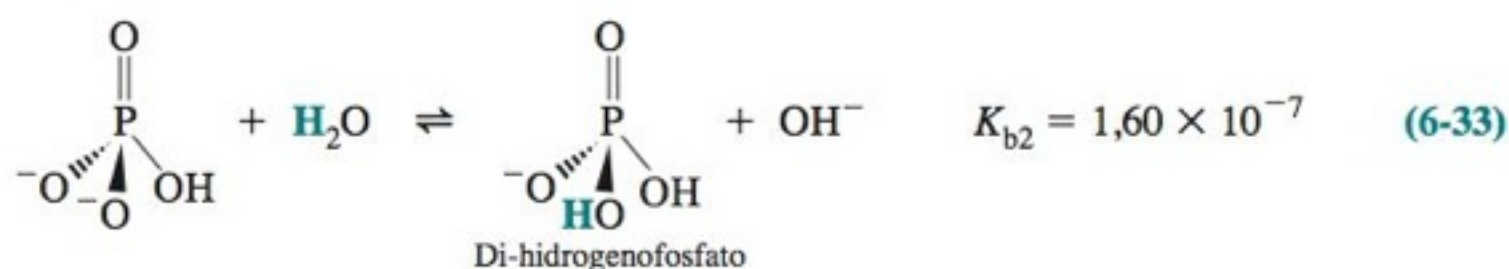


Apenas cerca de 0,2% do CO_2 dissolvido está na forma H_2CO_3 . Quando o valor verdadeiro de $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ é usado no lugar do valor $[\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(aq)]$, o valor da constante de equilíbrio torna-se



A hidratação do CO_2 (reação do CO_2 com H_2O) e a desidratação do H_2CO_3 são reações lentas, que podem ser demonstradas com facilidade em sala de aula.²⁷ Células vivas utilizam a enzima *anidrase carbônica* para acelerar a velocidade com que o H_2CO_3 e o CO_2 atingem o equilíbrio, de modo a processar esse metabólito importante. A enzima produz um ambiente propício para a reação do CO_2 com OH^- , abaixando a *energia de ativação* (a barreira de energia para a reação) de 50 para 26 kJ/mol, aumentando a velocidade da reação por um fator maior do que 10^6 .

O ácido carbônico tem uma estabilidade limitada em solução aquosa e não é bem caracterizado. O dímero $(\text{H}_2\text{CO}_3)_2$ ou oligômeros $(\text{H}_2\text{CO}_3)_n$ parecem existir no estado sólido.²⁸



A notação-padrão para constantes de dissociação sucessivas de um ácido poliprótico é K_1, K_2, K_3 , e assim por diante, com o subscrito “a” normalmente omitido. Conservamos ou omitimos o subscrito conforme seja necessário para o entendimento. Para sucessivas constantes de hidrólise básica, conservamos o subscrito “b”. Os exemplos anteriores ilustram que K_{a1} (ou K_1) refere-se às espécies ácidas com a maioria dos prótons e K_{b1} refere-se às espécies básicas com o menor número de prótons. O ácido carbônico, um ácido carboxílico diprótico muito importante, derivado do CO_2 , está descrito no Boxe 6-4.

Relação entre K_a e K_b

Existe uma relação muito importante entre K_a e K_b para um par ácido-base conjugado em solução aquosa. Podemos obter esse resultado com o ácido HA e sua base conjugada A^- .

$$\begin{array}{l} \text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ \text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \\ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = K_a \cdot K_b \\ \quad \quad \quad = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \end{array}$$

Para um par ácido-base conjugado, em solução aquosa, temos $K_a \cdot K_b = K_w$.

Quando essas reações são somadas, as suas constantes de equilíbrio se multiplicam, de modo que,

Relação entre K_a e K_b para o par conjugado:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (6-35)$$

A Equação 6-35 aplica-se a qualquer ácido e sua base conjugada em solução aquosa.

EXEMPLO Determinação do K_b para a Base Conjugada

Sabendo que o K_a para o ácido acético é $1,75 \times 10^{-5}$ (Reação 6-26), determine o K_b para o íon acetato.

Solução Isso é algo trivial:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,75 \times 10^{-5}} = 5,7 \times 10^{-10}$$

Teste a Você Mesmo O K_a para o ácido cloroacético é $1,36 \times 10^{-3}$. Determine o K_b para o íon cloroacetato. (**Resposta:** $7,4 \times 10^{-12}$)

EXEMPLO Determinação do K_a para o Ácido Conjugado

O K_b para a metilamina é $4,47 \times 10^{-4}$ (Reação 6-27), determine o K_a para o íon metilamônio.

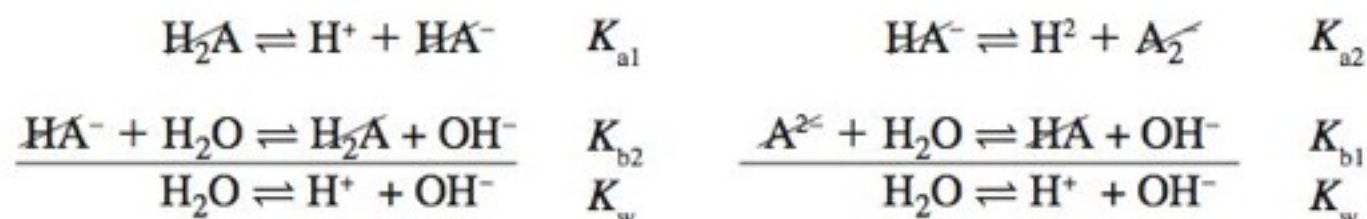
*Neste livro, usamos $K_w = 10^{-14,00} = 1,0 \times 10^{-14}$ a 25°C . O valor mais exato dado pela Tabela 6-1 é $K_w = 10^{-13,995}$. Para o ácido acético com $K_a = 10^{-4,756}$, o valor exato de $K_b = 10^{-(13,995 - 4,756)} = 10^{-9,239} = 5,77 \times 10^{-10}$.

Solução Do mesmo modo que no exemplo anterior escrevemos:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 2,2 \times 10^{-11}$$

Teste a Você Mesmo O K_b para a dimetilamina é $5,9 \times 10^{-4}$. Determine o K_b para o íon dimetilamônio. (**Resposta:** $1,7 \times 10^{-11}$)

Para um ácido diprótico, podemos obter relações entre cada um dos dois ácidos e suas bases conjugadas:



Os resultados finais são

Relação geral entre K_a e K_b $K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w$ (6-36)

$K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w$ (6-37)

Desafio Deduza os resultados que se seguem para um ácido triprótico:

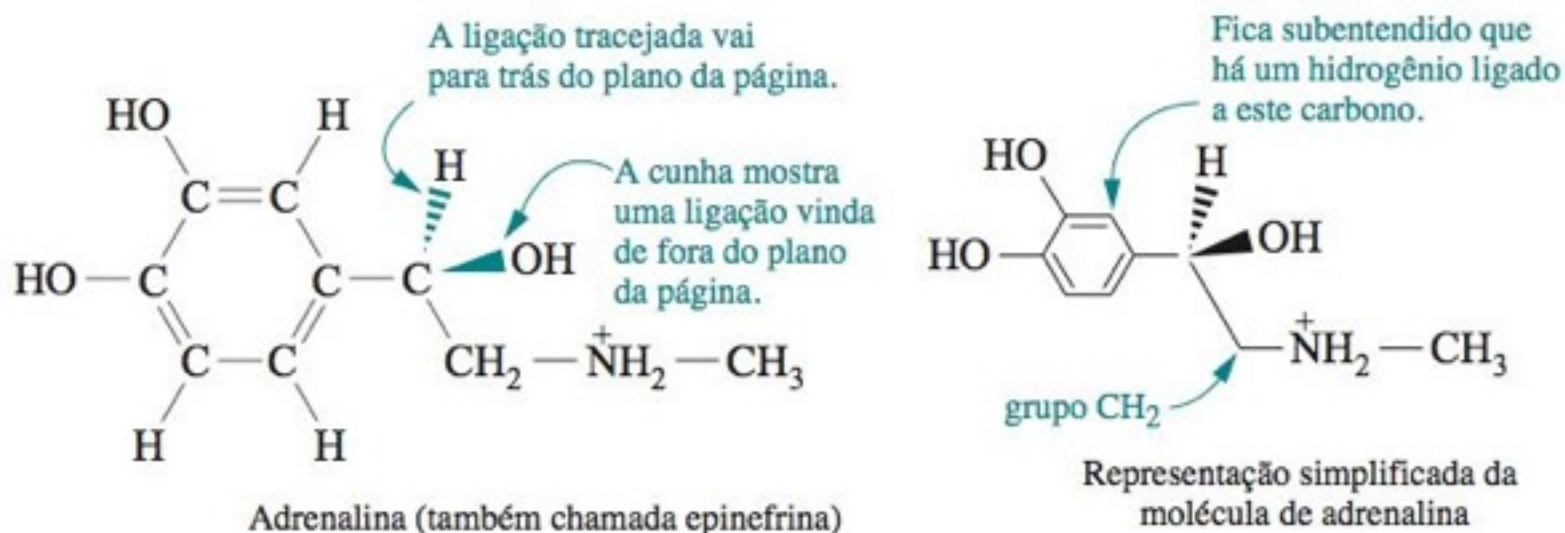
$K_{a1} \cdot K_{b3} = K_w$ (6-38)

$K_{a2} \cdot K_{b2} = K_w$ (6-39)

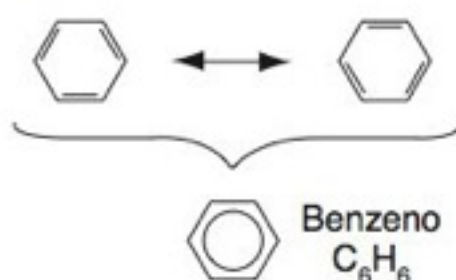
$K_{a3} \cdot K_{b1} = K_w$ (6-40)

Maneiras Simplificadas de Representar Estruturas Orgânicas

Começamos a encontrar neste livro muitos compostos orgânicos (compostos que contêm carbono). Químicos e bioquímicos usam convenções simples para representar moléculas, sem ter que escrever todos os átomos. Cada vértice de uma estrutura deve ser visto como um átomo de carbono, a menos que seja explicitado de outra forma. Nas fórmulas simplificadas, normalmente omitimos as ligações entre o carbono e o hidrogênio. O carbono forma quatro ligações químicas. Se observarmos a representação de um átomo de carbono onde existem menos de quatro ligações, devemos considerar as ligações que não estão representadas como ligações do átomo de carbono com átomos de hidrogênio, que não estão representados. A seguir temos um exemplo:



O benzeno, C_6H_6 , possui duas estruturas ressonantes equivalentes e, por isso, todas as ligações C–C são equivalentes. Frequentemente desenhamos anéis benzênicos com um círculo em lugar de três ligações duplas.



A representação simplificada da molécula de adrenalina mostra que o átomo de carbono, na parte superior direita do anel benzênico de seis membros, forma três ligações com outros átomos de carbono (uma ligação simples e uma ligação dupla), consequentemente, deverá existir um átomo de hidrogênio ligado a este átomo de carbono. O átomo de carbono do lado esquerdo do anel benzênico, forma três ligações com outros átomos de carbono e uma ligação com um átomo de oxigênio. Como já existem quatro ligações, não há átomo de hidrogênio oculto ligado a este carbono. No grupo CH_2 , adjacente ao nitrogênio, ambos os átomos de hidrogênio são omitidos na estrutura simplificada.

Termos Importantes

ácido	constante de dissociação do ácido (K_a)	efeito do íon comum	par iônico
ácido carboxílico	constante de equilíbrio	endotérmico	pH
ácido de Brønsted-Lowry	constante de formação	energia livre de Gibbs	princípio de Le Châtelier
ácido de Lewis	constante de formação cumulativa	entropia	produto de solubilidade
ácidos polipróticos	constante de formação em etapas	estado-padrão	quociente de reação
amina	constante de formação global	exotérmico	sal
ânion carboxilato	constante de hidrólise da base (K_b)	íon amônio	solução ácida
autoprotólise	coprecipitação	íon complexo	solução básica (alcalina)
base	desproporcionamento	íon hidrônio	solução saturada
base de Brønsted-Lowry		ligante	solvente aprótico
base de Lewis		neutralização	solvente prótico
bases polipróticas		par ácido-base conjugado	variação de entalpia

Resumo

Para a reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, a constante de equilíbrio é $K = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$. As concentrações dos solutos devem ser expressas em moles por litro, as concentrações dos gases devem ser expressas em bar, e as concentrações de sólidos e líquidos puros e dos solventes são omitidas. Se o sentido da reação é invertido, $K' = 1/K$. Se duas reações são adicionadas, $K_3 = K_1K_2$. O valor da constante de equilíbrio pode ser calculado a partir da variação da energia livre para uma reação química: $K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$. A equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, resume as seguintes observações: uma reação é favorecida se ela libera calor (exotérmica, ΔH negativo) ou se aumenta a desordem (ΔS positivo). O princípio de Le Châtelier prevê o efeito em uma reação química quando reagentes ou produtos são adicionados, ou quando a temperatura é alterada. O quociente de reação, Q , expressa como o sistema deve mudar para atingir o equilíbrio.

O produto de solubilidade é a constante de equilíbrio para a dissolução de um sal sólido em seus íons constituintes em soluções aquosas. O efeito do íon comum é a observação de que, se um dos íons de um sal já está presente na solução, a solubilidade desse sal diminui. Algumas vezes, é possível precipitar seletivamente um íon presente em uma solução que contenha outros íons através da adição de um contraíon adequado. Em altas concentrações de ligantes, o íon metálico precipitado pode voltar a se dissolver devido à formação de íons complexos solúveis. Em um complexo de íon metálico, o metal é um ácido de Lewis (receptor de um par de elétrons) e o ligante é uma base de Lewis (doador de um par de elétrons).

Ácidos de Brønsted-Lowry são doadores de prótons e bases de Brønsted-Lowry são receptores de prótons. Um ácido aumenta a concentração de H_3O^+ , em solução aquosa, e a base

aumenta a concentração de OH^- . Um par ácido-base, que se relaciona através do ganho ou perda de um único próton, é descrito como um par conjugado. Quando um próton é transferido de uma molécula para outra molécula de um solvente prótico, a reação é denominada autoprotólise.

A definição $pH = -\log[H^+]$ será modificada posteriormente com base no conceito de atividade. K_a é a constante de equilíbrio para a dissociação de um ácido: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$. K_b é a constante de dissociação da base para a reação $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$. Quando K_a ou K_b são grandes, diz-se que o ácido ou a base é forte, caso contrário, o ácido ou a base é fraca. Os ácidos e bases fortes mais comuns estão listados na Tabela 6-2, que deve ser memorizada. Os ácidos fracos mais comuns são os ácidos carboxílicos (RCO_2H), e as bases fracas mais comuns são as aminas (R_3N). Os ânions carboxilato (RCO_2^-) são bases fracas, e os íons amônio (R_3NH^+) são ácidos fracos. Cátions metálicos são também ácidos fracos. Para um par ácido-base conjugado em água, $K_a \cdot K_b = K_w$. Para os ácidos polipróticos, representamos as constantes de dissociação ácidas sucessivas como K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} ,..., ou apenas K_1 , K_2 , K_3 ,.... Para espécies polibásicas, representamos as constantes de hidrólise sucessivas como K_{b1} , K_{b2} , K_{b3} ,.... Para um sistema diprótico, as relações entre as constantes de dissociação ácidas e básicas sucessivas são $K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w$ e $K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w$. Para um sistema triprótico, as relações são $K_{a1} \cdot K_{b3} = K_w$, $K_{a2} \cdot K_{b2} = K_w$ e $K_{a3} \cdot K_{b1} = K_w$.

Na representação simplificada de estruturas orgânicas, cada vértice é um átomo de carbono. Se forem mostradas menos de quatro ligações para o carbono, fica subentendido que átomos de H estão ligados ao carbono, formando efetivamente quatro ligações.

Exercícios

6-A. Considere os equilíbrios a seguir, nos quais todos os íons são aquosos:

- (1) $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(aq)$ $K = 2,0 \times 10^3$
- (2) $AgCl(aq) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$ $K = 9,3 \times 10^1$
- (3) $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ $K = 1,8 \times 10^{-10}$

(a) Calcule o valor numérico da constante de equilíbrio para a reação $AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(aq)$.

(b) Calcule a concentração de $AgCl(aq)$ em equilíbrio com $AgCl$ sólido em excesso (não dissolvido).

(c) Encontre o valor numérico de K para a reação $AgCl_2^- \rightleftharpoons AgCl(s) + Cl^-$.

6-B. A Reação 6-7 atinge o equilíbrio em uma solução contendo inicialmente BrO_3^- 0,010 0 M, Cr^{3+} 0,010 0 M e H^+ 1,00 M. Para determinar as concentrações no equilíbrio podemos construir uma tabela mostrando as concentrações iniciais e finais. Utili-

	BrO_3^-	+	$2Cr^{3+}$	+	$4H_2O$	\rightleftharpoons	Br^-	+	$Cr_2O_7^{2-}$	+	$8H^+$
Concentração inicial	0,010 0		0,010 0								1,00
Concentração final	0,010 0 - x		0,010 0 - 2x				x		x		1,00 + 8x

zando os coeficientes estequiométricos da reação, dizemos que, se x mol de Br^- são formados, então x mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e $8x$ mol de H^+ também são formados. Para a formação de x mol de Br^- terão que ser consumidos x mol de BrO_3^- e $2x$ mol de Cr^{3+} .

(a) Escreva a expressão da constante de equilíbrio, que deverá ser resolvida em função do valor de x , para o cálculo das concentrações finais das espécies em equilíbrio. Não tente resolver a equação.

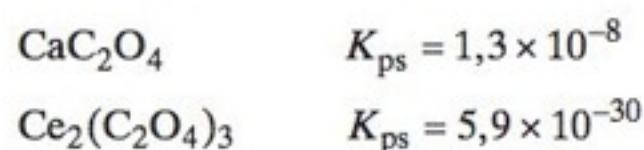
(b) Sendo $K = 1 \times 10^{11}$ para a Reação 6-7, é razoável supor que a reação será aproximadamente “completa”. Isto é, esperamos que tanto a concentração de Br^- quanto a de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ estejam próximas de 0,005 00 M no equilíbrio. (Por quê?) Isto significa que $x \approx 0,005$ 00 M. Para este valor de x , $[\text{H}^+] = 1,00 + 8x = 1,04$ M e $[\text{BrO}_3^-] = 0,010$ 0 – $x = 0,0050$ M. Entretanto, não podemos dizer que $[\text{Cr}^{3+}] = 0,010$ 0 – $2x = 0$, porque tem que haver uma pequena concentração de Cr^{3+} no equilíbrio. Resolva a equação para $[\text{Cr}^{3+}]$, a concentração de Cr^{3+} . O Cr^{3+} é o reagente limitante neste problema. A reação utiliza completamente o Cr^{3+} antes de consumir o BrO_3^- .

6-C. Determine a $[\text{La}^{3+}]$ em uma solução quando excesso de iodato de lantânio sólido, $\text{La}(\text{IO}_3)_3$, é agitado com solução de LiIO_3 0,050 M, até que o sistema entre em equilíbrio. Assuma que o IO_3^- proveniente do $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ é desprezível comparado com aquele oriundo do LiIO_3 .

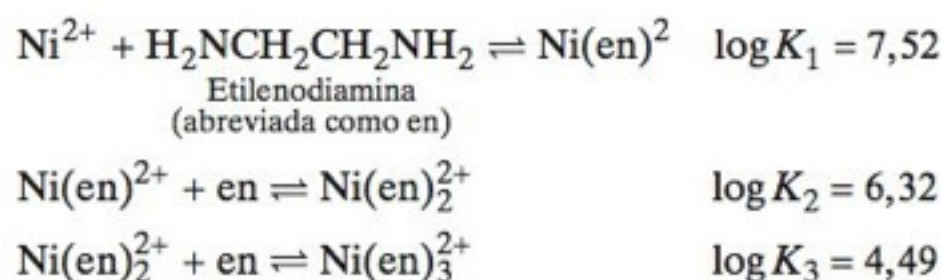
6-D. O que será mais solúvel (em número de mols de metal dissolvido por litro de solução), $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ($K_{ps} = 1,5 \times 10^{-9}$) ou $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ ($K_{ps} = 7,1 \times 10^{-7}$)? Dê um exemplo de uma reação química que poderia ocorrer e que inverteria as solubilidades previstas.

6-E. O Fe(III) precipita a partir de uma solução ácida pela adição de OH^- para formar $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$. Em que concentração de OH^- a concentração de Fe(III) será reduzida a $1,0 \times 10^{-10}$ M? Se o Fe(II) for usado no lugar do Fe(III), que concentração de OH^- será necessária para reduzir a concentração de Fe(II) a $1,0 \times 10^{-10}$ M?

6-F. É possível precipitar 99,0% de Ce^{3+} 0,010 M por adição de oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) sem precipitar Ca^{2+} 0,010 M?



6-G. Para uma solução de Ni^{2+} e etilenodiamina, aplicam-se as seguintes constantes de equilíbrio a 20°C:

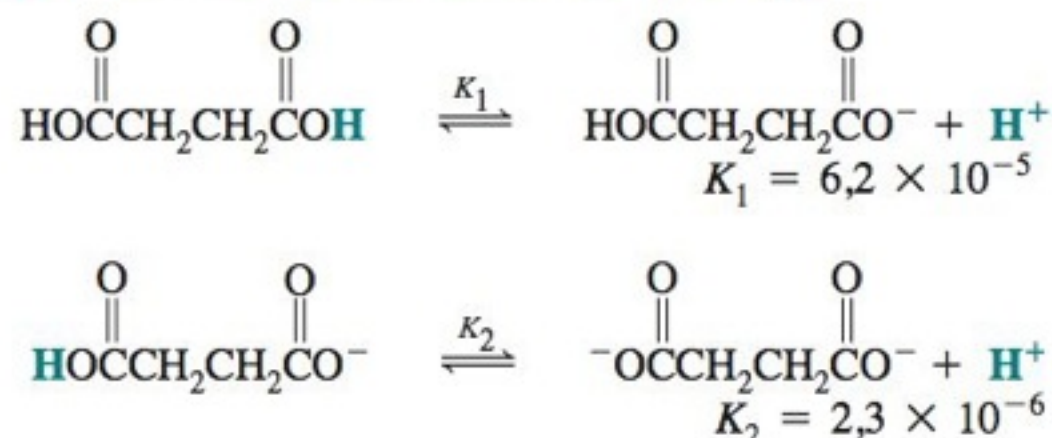


Calcule a concentração de Ni^{2+} livre em uma solução preparada pela mistura de 0,100 mol de en e 1,00 mL de solução de Ni^{2+} 0,010 0 M e diluída a 1,00 L com solução de base diluída (a qual mantém toda a en na sua forma não protonada). Suponha que aproximadamente todo o Ni está na forma $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$, de modo que $[\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}] = 1,00 \times 10^{-5}$ M. Calcule as concentrações do $\text{Ni}(\text{en})^{2+}$ e $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ e verifique que elas são desprezíveis em comparação com a $[\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}]$.

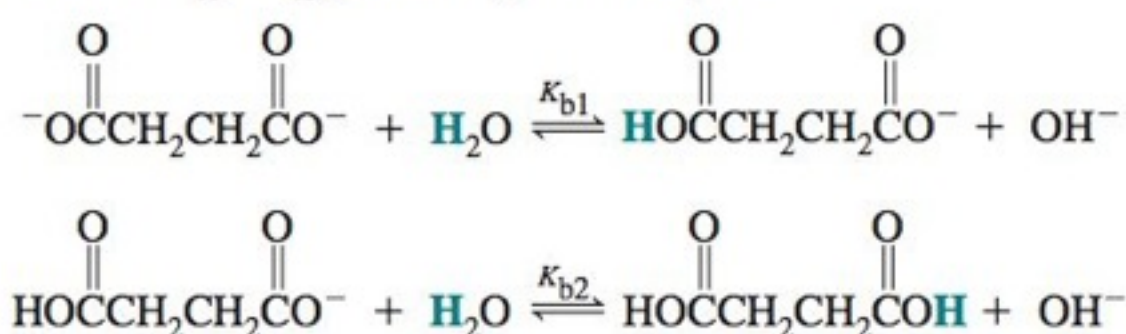
6-H. Se cada uma das substâncias seguintes for dissolvida em água, a solução obtida será ácida, básica ou neutra?

- | | |
|---|---|
| (a) Na^+Br^- | (e) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ |
| (b) $\text{Na}^+\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ | (f) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$ |
| (c) NH_4^+Cl^- | (g) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ |
| (d) K_3PO_4 | |

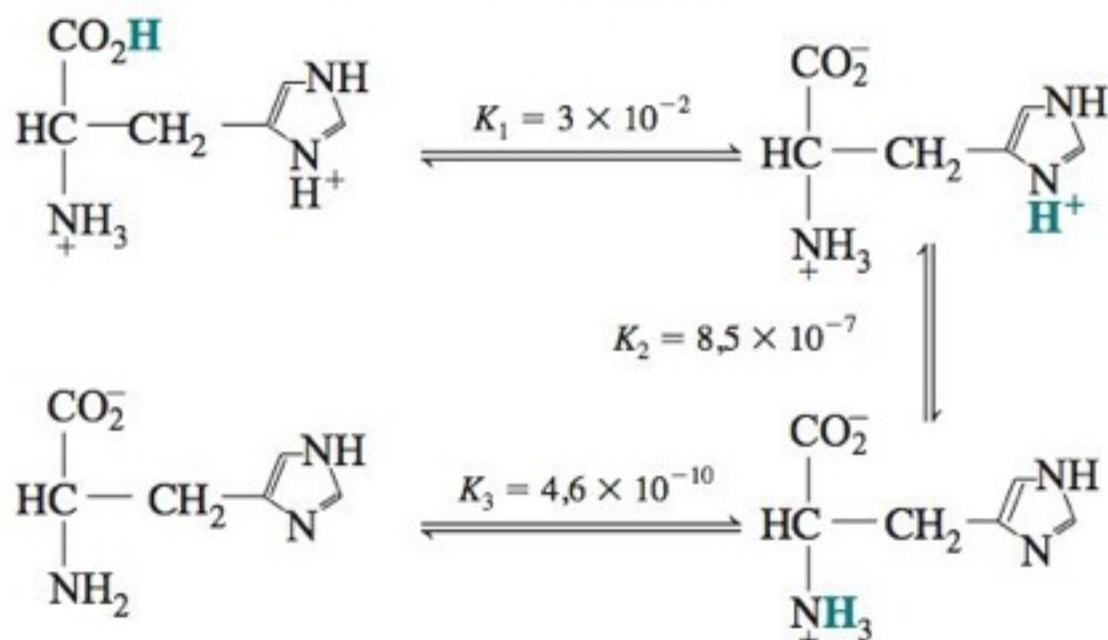
6-I. O ácido succínico se dissocia em duas etapas:



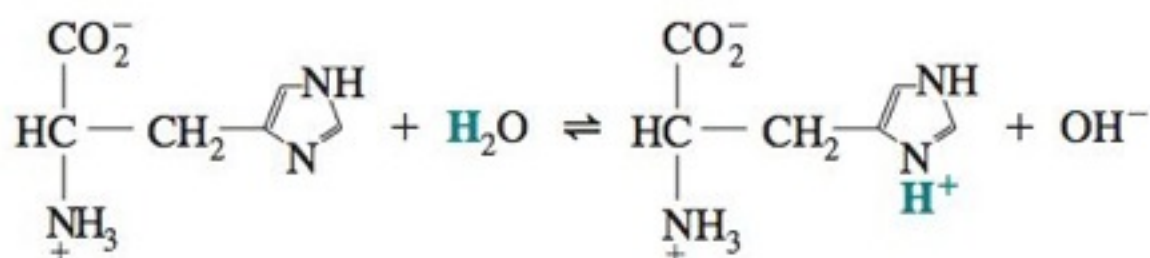
Calcule K_{b1} e K_{b2} para as seguintes reações:



6-J. A histidina é um aminoácido triprótico:



Qual é o valor da constante de equilíbrio para a reação a seguir?



6-K. (a) Usando os valores de K_w , da Tabela 6-1, calcule o pH da água pura a 0°C, 20°C e 40°C.

(b) Para a reação $\text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{D}^+ + \text{OD}^-$, $K = [\text{D}^+][\text{OD}^-] = 1,35 \times 10^{-15}$ a 25°C. Nesta equação, D significa deutério, que é o isótopo ^2H . Qual o valor de pD ($= -\log[\text{D}^+]$) para D_2O neutra?

Problemas

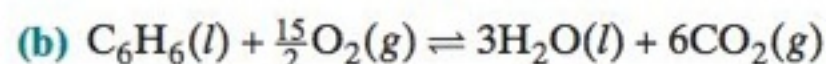
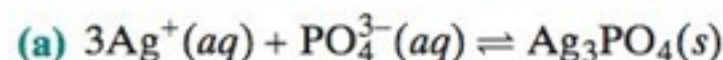
Equilíbrio e Termodinâmica

6-1. Para calcular a constante de equilíbrio na Equação 6-2, precisamos expressar as concentrações dos solutos em mol/L, a pressão de gases em bar e omitir sólidos, líquidos e solventes. Explique por quê.

6-2. Por que dizemos que a constante de equilíbrio para a reação $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (ou qualquer outra reação) é adimensional?

6-3. Predições sobre a direção de uma reação baseadas na energia livre de Gibbs, ou no princípio de Le Châtelier, são consideradas *termodinâmicas* e não *cinéticas*. Explique o que isso significa.

6-4. Escreva a expressão da constante de equilíbrio para cada uma das reações que se seguem. Escreva a pressão de uma molécula, X, no estado gasoso, como P_X .



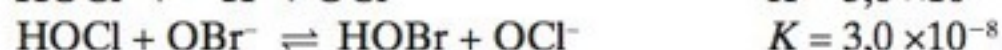
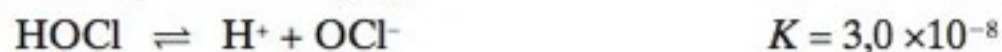
6-5. Para a reação $2\text{A}(g) + \text{B}(aq) + 3\text{C}(l) \rightleftharpoons \text{D}(s) + 3\text{E}(g)$, as concentrações em equilíbrio são

A: $2,8 \times 10^3$ Pa C: 12,8 M E: $3,6 \times 10^4$ Torr

B: $1,2 \times 10^{-2}$ M D: 16,5 M

Determine o valor numérico da constante de equilíbrio que deve aparecer em uma tabela convencional de constantes de equilíbrio.

6-6. A partir das equações



determine o valor de K para a reação $\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OBr}^-$.

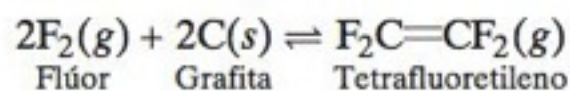
6-7. (a) Uma variação favorável de entropia ocorre quando ΔS é positivo. A ordem do sistema aumenta ou diminui quando ΔS é positivo?

(b) Uma variação favorável de entalpia ocorre quando ΔH é negativo. O sistema absorve ou libera calor quando ΔH é negativo?

(c) Escreva a relação entre ΔG , ΔH e ΔS . Use os resultados de **(a)** e **(b)** para dizer se ΔG será positivo ou negativo para mudanças espontâneas.

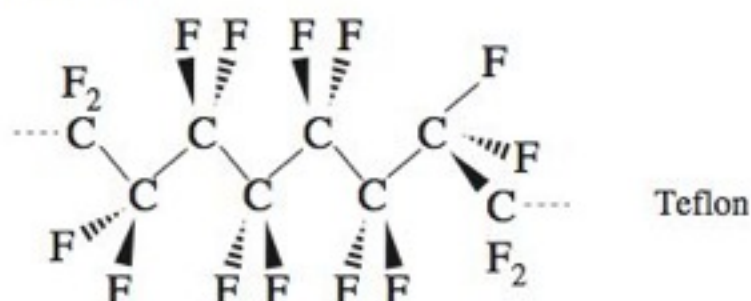
6-8. Para a reação $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, $\Delta G^\circ = +59,0$ kJ/mol, a 298,15 K. Determine o valor de K para essa reação.

6-9. A formação do tetrafluoretileno a partir de seus elementos é altamente exotérmica:



(a) Se uma mistura de F_2 , grafite e C_2F_4 está em equilíbrio em um recipiente fechado, a reação se deslocará para a direita ou para a esquerda quando F_2 é adicionado?

(b) Uma rara bactéria do planeta Teflon se alimenta de C_2F_4 e produz Teflon para as suas paredes celulares. A reação se deslocará para a direita ou para a esquerda quando essas bactérias forem adicionadas?



(c) A reação se deslocará para a direita ou para a esquerda se adicionamos grafite sólida? (Despreze qualquer efeito de aumento de pressão produzido pelo decréscimo de volume no recipiente quando adicionado o sólido.)

(d) A reação se deslocará para a direita ou para a esquerda, se o recipiente for comprimido a um oitavo do seu volume original?

(e) A constante de equilíbrio se tornará maior ou menor se o recipiente for aquecido?

6-10. Quando $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$ é seco em uma estufa, ele perde água sob a forma de vapor:



$$\Delta H^\circ = 63,11 \text{ kJ/mol a } 25^\circ\text{C}$$

$$\Delta S^\circ = +148 \text{ J/(K} \cdot \text{mol) a } 25^\circ\text{C}$$

(a) Escreva a constante de equilíbrio para essa reação. Calcule a pressão de vapor da H_2O gasosa sobre o $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a 298 K.

(b) Supondo que ΔH° e ΔS° não dependam da temperatura (uma suposição aproximada), estime a temperatura em que a pressão de vapor da $\text{H}_2\text{O}(g)$ sobre o $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$ será de 1 bar.

6-11. A constante de equilíbrio para a reação $\text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ é $K_b = 1,479 \times 10^{-5}$ a 5°C e $1,570 \times 10^{-5}$ a 10°C .

(a) Supondo que ΔH° e ΔS° são constantes no intervalo de 5 – 10°C (provavelmente uma boa suposição para um ΔT pequeno), use a Equação 6-8 para determinar o valor de ΔH° para a reação nessa faixa de temperatura.

(b) Descreva como a Equação 6-8 pode ser usada para fazer um gráfico linear para determinar ΔH° , se ΔH° e ΔS° são constantes em certa faixa de temperatura.

6-12. Para a reação $\text{H}_2(g) + \text{Br}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(g)$, $K = 7,2 \times 10^{-4}$, a 1 362 K, e ΔH° é positivo. Um recipiente é carregado com 48,0 Pa de HBr, 1 370 Pa de H_2 e 3 310 Pa de Br_2 , a 1 362 K.

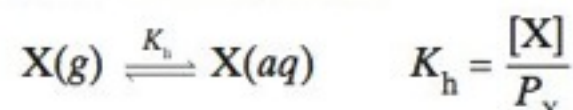
(a) A reação avançará para a direita ou para a esquerda para atingir o equilíbrio?

(b) Calcule a pressão (em pascal) de cada espécie no recipiente no equilíbrio.

(c) Se a mistura no equilíbrio é comprimida à metade de seu volume original, a reação irá para a direita ou para a esquerda para restabelecer o equilíbrio?

(d) Se a mistura no equilíbrio é aquecida de 1 362 a 1 407 K, o HBr será formado ou consumido de forma a restabelecer o equilíbrio?

6-13. A Lei de Henry estabelece que a concentração de um gás dissolvido em um líquido é proporcional à pressão do gás. Esta lei é uma consequência do equilíbrio



onde K_h é a constante da Lei de Henry. (A mesma lei se aplica a outros solventes, que não sejam a água, mas o valor de K_h é diferente para cada solvente). Para o aditivo de gasolina MTBE, $K_h = 1,71$ M/bar. Suponha que tenhamos um recipiente fechado, contendo uma solução aquosa e ar em equilíbrio. Se a concentração de MTBE no líquido é determinada como $1,00 \times 10^2$ ppm (= 100 µg MTBE/g solução \approx 100 µg/mL), qual a pressão de MTBE no ar?

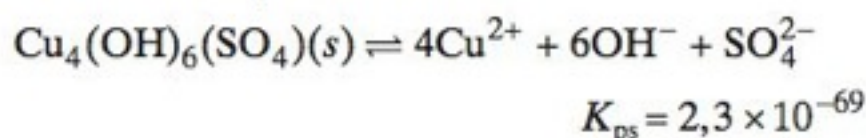


Produto de Solubilidade

6-14. Determine a concentração de Cu^{2+} em equilíbrio com $\text{CuBr}(s)$ e Br^- 0,10 M.

6-15. Qual a concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (ferrocianeto) em equilíbrio com Ag^+ 1,0 μM e $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6(s)$. Expresse a resposta com um prefixo da Tabela 1-3.

6-16. Determine a concentração de Cu^{2+} em uma solução saturada com $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$, se a $[\text{OH}^-]$ é de alguma maneira *fixada* em $1,0 \times 10^{-6}$ M. Observe que cada mol de $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ fornece 1 mol de SO_4^{2-} e 4 mol de Cu^{2+} .



6-17. (a) A partir do produto de solubilidade do ferrocianeto de zinco $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, calcule a concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ em uma solução de ZnSO_4 0,10 mM saturada com $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Suponha que o $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ praticamente não produza Zn^{2+} .

(b) Que concentração de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ deve estar em uma suspensão de $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ sólido em água para que a $[\text{Zn}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-7}$ M?

6-18. O produto de solubilidade prediz que o cátion A^{3+} pode ser 99,999% separado do cátion B^{2+} por precipitação com o ânion X^- . Quando a separação é executada, encontra-se 0,2% de contaminação de $\text{AX}_3(s)$ com o cátion B^{2+} . Explique o que pode ter acontecido.

6-19. Uma solução contém 0,050 0 M de Ca^{2+} e 0,030 0 M de Ag^+ . É possível precipitar 99% do Ca^{2+} com sulfato sem que haja precipitação de Ag^+ ? Qual será a concentração de Ca^{2+} quando o Ag_2SO_4 começar a precipitar?

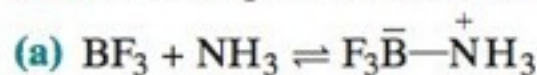
6-20. Uma solução contém 0,010 M de Ba^{2+} e 0,010 M de Ag^+ . Pode ocorrer precipitação de 99,90% de cada um dos íons com cromato (CrO_4^{2-}), sem que haja precipitação do outro íon metálico?

6-21. Se uma solução 0,10 M de Cl^- , Br^- , I^- e CrO_4^{2-} é tratada com Ag^+ , em que ordem precipitarão os ânions?

Formação de Complexos

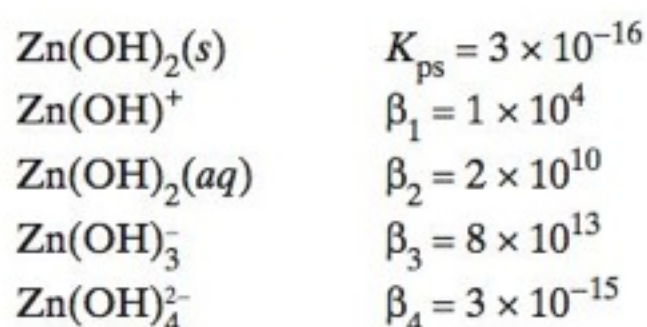
6-22. Explique por que a solubilidade total das espécies de chumbo na Figura 6-3 inicialmente diminui e então cresce com o aumento da concentração de I^- . Dê um exemplo da química que ocorre em cada um dos dois domínios.

6-23. Identifique os ácidos de Lewis nas reações seguintes:

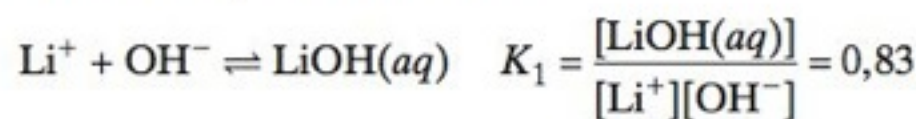


6-24. A constante de formação cumulativa para o $\text{SnCl}_2(aq)$ em solução de NaNO_3 1,0 M é $\beta_2 = 12$. Determine a concentração de $\text{SnCl}_2(aq)$ para uma solução em que as concentrações de Sn^{2+} e Cl^- são, ambas, de algum modo fixadas em 0,20 M.

6-25. Dados os equilíbrios a seguir, calcule as concentrações de cada uma das espécies contendo zinco, em uma solução saturada com $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ contendo uma $[\text{OH}^-]$ constante de $3,2 \times 10^{-7}$ M.



6-26. Apesar de KOH , RbOH e CsOH apresentarem baixa associação entre o metal e o hidróxido, em solução aquosa, o Li^+ e o Na^+ formam complexos com OH^- :



Prepare uma tabela como a do Exercício 6-B mostrando as concentrações iniciais e finais de Na^+ , OH^- e $\text{NaOH}(aq)$ em uma solução de NaOH 1 F. Calcule a fração de sódio na forma $\text{NaOH}(aq)$ no equilíbrio.

6-27. Na Figura 6-3 a concentração de $\text{PbI}_2(aq)$ é independente da concentração de $[\text{I}^-]$. Use alguma das constantes de equilíbrio das Reações 6-11 a 6-15 e encontre a constante de equilíbrio para a reação $\text{PbI}_2(s) \rightleftharpoons \text{PbI}_2(aq)$, igual à concentração de $\text{PbI}_2(aq)$.

Ácidos e Bases

6-28. Faça a distinção entre ácidos e bases de Lewis e ácidos e bases de Brønsted-Lowry. Dê um exemplo de cada um.

6-29. Complete as lacunas:

(a) O produto de reação entre um ácido e uma base de Lewis é chamado _____.

(b) A ligação entre um ácido e uma base de Lewis é chamada _____ ou _____.

(c) Ácidos e bases de Brønsted-Lowry relacionados pelo ganho ou perda de um próton são considerados _____.

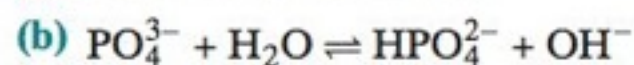
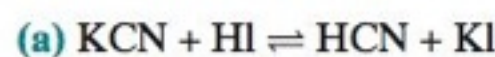
(d) Uma solução é *ácida* quando _____. Uma solução é *básica* quando _____.

6-30. Por que o pH da água destilada é geralmente < 7 ? Como você pode evitar que isso ocorra?

6-31. SO_2 gasoso é produzido pela queima de combustíveis contendo enxofre, especialmente carvão. Explique como o SO_2 na atmosfera produz chuva ácida.

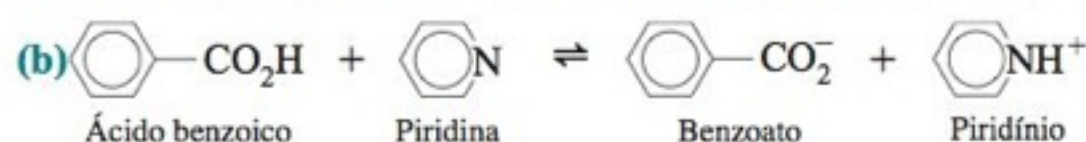
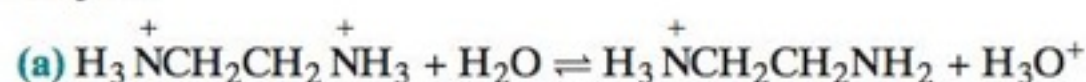
6-32. Use estruturas eletrônicas de Lewis para indicar por que o hidróxido de tetrametilamônio, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$, é um composto iônico, isto é, mostre por que o hidróxido não está covalentemente ligado ao resto da molécula.

6-33. Identifique os ácidos de Brønsted-Lowry entre os reagentes nas seguintes reações:



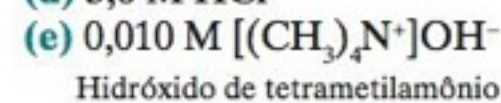
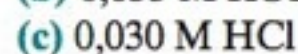
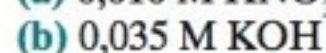
6-34. Escreva a reação de autoprotólise do H_2SO_4 .

6-35. Identifique os pares ácido-base conjugados nas seguintes reações:



pH

6-36. Calcule a concentração de H^+ e o pH das seguintes soluções:



6-37. Use a Tabela 6-1 para calcular o pH da água pura a (a) 25°C e (b) 100°C.

6-38. A constante de equilíbrio para a reação $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ é $1,0 \times 10^{-14}$, a 25°C. Qual o valor de K para a reação $4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + 4\text{OH}^-$?

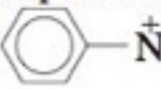
6-39. Uma solução ácida contendo La^{3+} 0,010 M é tratada com NaOH até que o $\text{La}(\text{OH})_3$ precipite. Em que pH isso ocorre?

6-40. Considere os valores de K_w na Tabela 6-1. Use o princípio de Le Châtelier para decidir se a autoprotólise da água é endotérmica ou exotérmica a (a) 25°C, (b) 100°C e (c) 300°C.

Forças de Ácidos e Bases

6-41. Faça uma lista dos ácidos e bases fortes mais comuns. Memorize essa lista.

6-42. Escreva as fórmulas e os nomes de duas classes de ácidos fracos e duas classes de bases fracas.

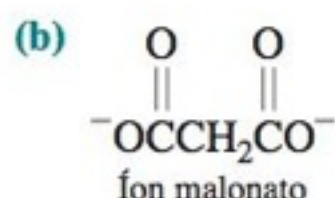
6-43. Escreva a reação de dissociação ácida para o ácido tricloroacético, $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$, para o íon anilônio, , e para o íon lantânio, La^{3+} .

6-44. Escreva as reações de hidrólise da base para a piridina e para o sódio 2-mercaptoetanol.

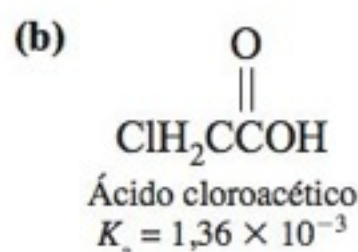
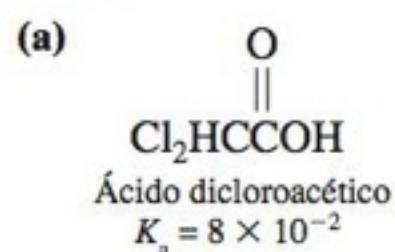


6-45. Escreva a reação de dissociação ácida e a reação de hidrólise da base para o NaHCO_3 .

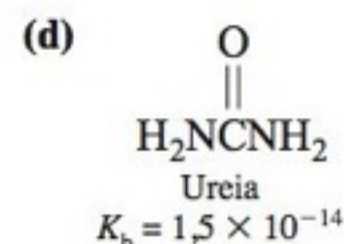
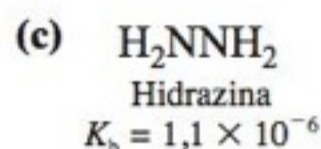
6-46. Escreva as etapas das reações ácido-base para os seguintes íons em água. Escreva o símbolo correto (por exemplo, K_{b1}) para a constante de equilíbrio de cada reação.



6-47. Qual é o ácido mais forte, (a) ou (b)?



Qual é a base mais forte, (c) ou (d)?

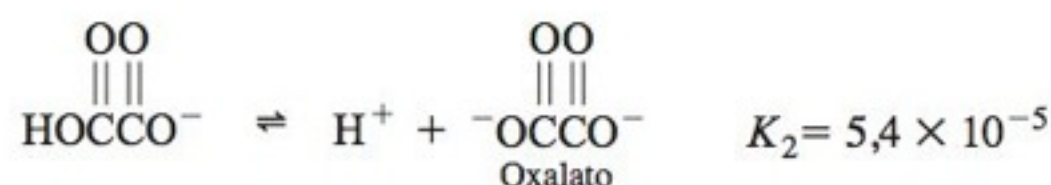
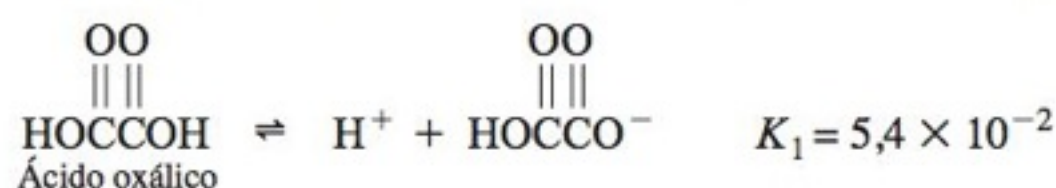


6-48. Escreva a constante de hidrólise da base do CN^- . Dado que o valor de K_a para o HCN é $6,2 \times 10^{-10}$, calcule o K_b para o CN^- .

6-49. Escreva a reação do K_{a2} do ácido fosfórico (H_3PO_4) e a reação do K_{b2} do oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

6-50. Dos valores de K_b para o fosfato nas Equações 6-32 a 6-34, calcule os três valores de K_a do ácido fosfórico.

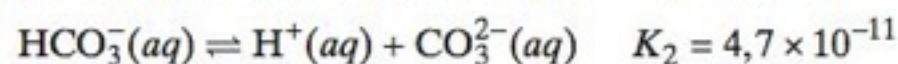
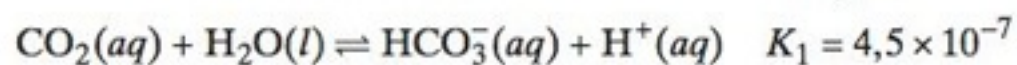
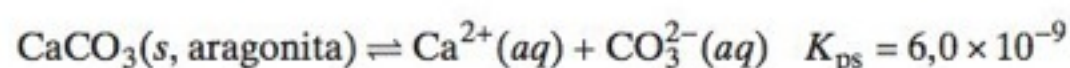
6-51. Das constantes de equilíbrio vistas a seguir, calcule a constante de equilíbrio para a reação $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.



6-52. (a) Usando apenas o K_{ps} da Tabela 6-3, calcule quantos mols de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ serão dissolvidos em 1,00 L de água.

(b) Como a solubilidade calculada em (a) será afetada pela reação de K_1 na Tabela 6-3?

6-53. O planeta Aragonose (constituído principalmente do mineral aragonita, cuja composição é CaCO_3) tem uma atmosfera que contém metano e dióxido de carbono, cada um a uma pressão de 0,10 bar. Os oceanos estão saturados com aragonita e têm uma concentração de H^+ igual a $1,8 \times 10^{-7}$ M. Dados os equilíbrios que se seguem, calcule quantos gramas de cálcio estão contidos em 2,00 L de água do mar de Aragonose.



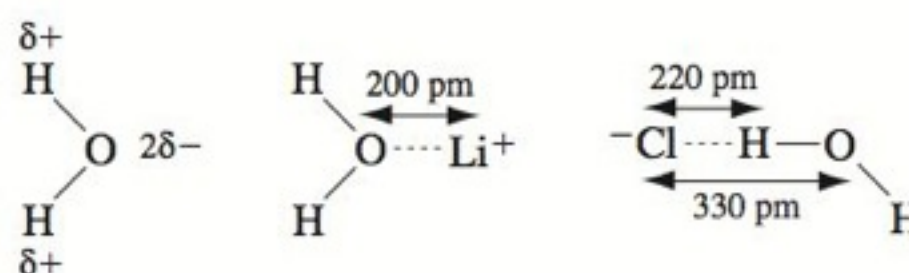
Não se apavore! Inverta a primeira reação, some todas as reações e veja o que se cancela.

Número estimado de moléculas de água de hidratação

Diagram illustrating the relative sizes of various ions and molecules, represented by concentric circles. The ions are arranged in a grid. The size of the circles indicates the relative size of the ions. The ions shown are: Li^+ , Be^{2+} , Fe^{2+} , CO_3^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , ClO_4^- , Br^- , Rb^+ , Sr^{2+} , NH_4^+ , IO_3^- , and I^- . A scale bar at the bottom right indicates 500 pm. Labels "Raio iônico" and "Raio de hidratação" point to the inner and outer circles of the Na^+ ion, respectively.

De S. Fu e C. A. Lucy, "Prediction of Electrophoretic Mobilities", *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 173.

Íons e moléculas em solução estão envolvidos por uma camada organizada de moléculas de solvente. Na água, o átomo de oxigênio possui uma carga parcial negativa e cada átomo de hidrogênio possui uma carga parcial positiva cujo valor é igual à metade do valor correspondente à carga negativa do átomo de oxigênio.



A água se liga aos cátions através do átomo de oxigênio. A primeira esfera de coordenação do Li^+ , por exemplo, é constituída de ~ 4 moléculas de H_2O .¹ O íon Cl^- se liga a ~ 6 moléculas de H_2O através dos átomos de hidrogênio.^{1,2} A água troca rapidamente de posição entre o seio do solvente e os sítios de coordenação nos íons.

Os raios iônicos na figura são medidos por difração de raios X em cristais. Os raios de hidratação são estimados a partir dos coeficientes de difusão dos íons em solução e da mobilidade dos íons aquosos em um campo elétrico.^{3,4} Quanto menor o íon e maior a sua carga, maior é o número de moléculas de água atraídas por ele. Nessas condições o íon se comporta como uma espécie de maior volume em solução. A *atividade* dos íons em solução aquosa, que estudamos neste capítulo, está relacionada ao tamanho das espécies hidratadas.

No Capítulo 6, escrevemos a constante de equilíbrio para uma reação, na forma



A Figura 7-1, a Demonstração 7-1 e a Prancha 2 do Encarte em Cores mostram que o quociente entre concentrações, na Equação 7-1, diminui se adicionamos o sal “inerte”, KNO_3 , à solução. Ou seja, a “constante” de equilíbrio não é realmente constante. Neste capítulo explicaremos por que, na expressão da constante de equilíbrio, as concentrações são substituídas por *atividades* e como as atividades são utilizadas.

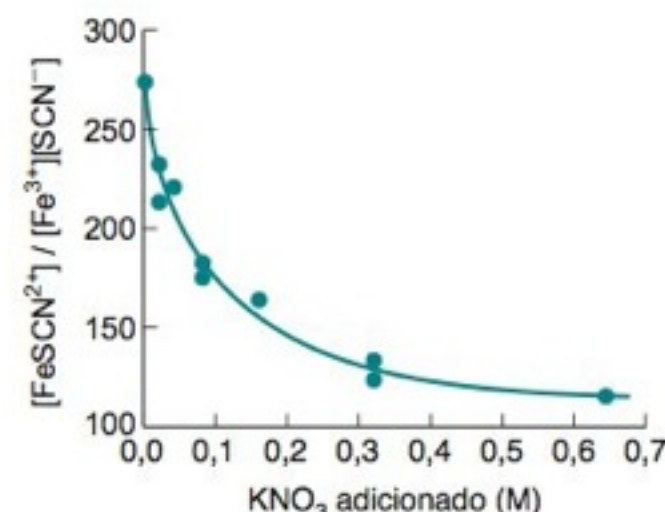


FIGURA 7-1 Dados obtidos por estudantes mostram que o quociente de equilíbrio de concentrações para a reação $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SNC})^{2+}$ diminui quando nitrato de potássio é adicionado à solução. A Prancha 2 do Encarte em Cores mostra a descoloração da cor vermelha do $\text{Fe}(\text{SNC})^{2+}$ após a adição de KNO_3 . O Problema 12-11 dá mais informações sobre esse sistema químico. [De R. J. Stolzberg, “Discovering a Change in Equilibrium Constant with Change in Ionic Strength”, *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 640.]

A adição de um sal “inerte” aumenta a solubilidade de um composto iônico.

Um ânion está cercado por um excesso de cátions. Um cátion está cercado por um excesso de ânions.

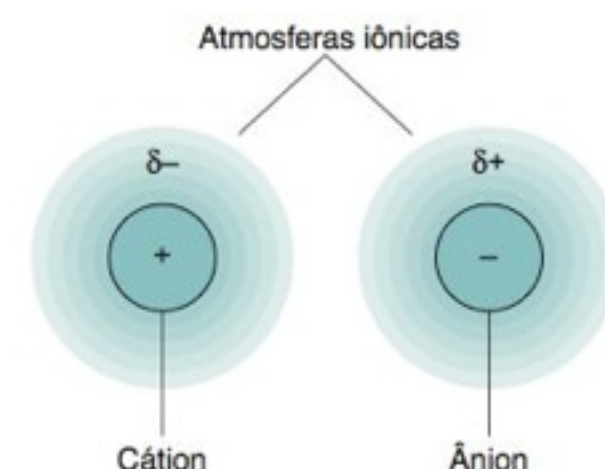
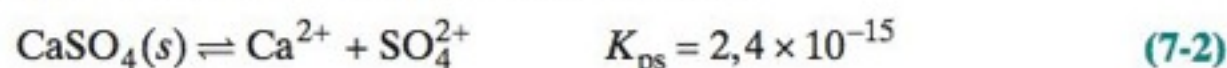


FIGURA 7-2 Uma atmosfera iônica, vista como uma nuvem esférica de carga δ^+ ou δ^- , envolve os íons em solução. A carga da atmosfera é menor que a carga do íon central. Quanto maior a força iônica da solução, maior será a carga em cada atmosfera iônica.

7-1 O Efeito da Força Iônica na Solubilidade dos Sais

Considere uma solução saturada de CaSO_4 em água destilada.



A Figura 6-1 mostrou que a solubilidade é 0,015 M. As espécies dissolvidas são, principalmente, Ca^{2+} 0,010 M, SO_4^{2-} 0,010 M e $\text{CaSO}_4(aq)$ 0,005 M (um par iônico).

Entretanto, um efeito interessante é observado quando um sal como o KNO_3 é adicionado à solução. Nem o K^+ nem o NO_3^- reagem com o Ca^{2+} ou o SO_4^{2-} . Porém, quando uma solução de KNO_3 0,050 M é adicionada a uma solução saturada de CaSO_4 , observa-se o aumento da dissolução do sólido existente até que as concentrações de Ca^{2+} e SO_4^{2-} aumentem cerca de 30%.

Em geral, a adição de um sal “inerte” (como o KNO_3) a um sal pouco solúvel (como o CaSO_4) aumenta a solubilidade do sal pouco solúvel. “Inerte” significa que o KNO_3 não reage quimicamente como o CaSO_4 . Quando adicionamos sal a uma solução, dizemos que a *força iônica* da solução aumenta. A definição de força iônica será dada logo a seguir.

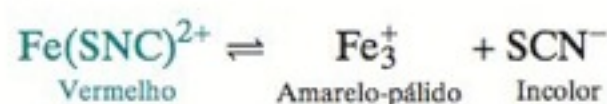
A Explicação

Por que a solubilidade aumenta quando sais inertes são adicionados à solução? Vamos fixar nossa atenção em um determinado íon Ca^{2+} e um determinado íon SO_4^{2-} em solução. O íon SO_4^{2-} está cercado pelos cátions (K^+ , Ca^{2+}) e pelos ânions (NO_3^- , SO_4^{2-}) presentes na solução. Contudo, para o ânion, existirão em média mais cátions do que ânions perto dele, pois os cátions são atraídos pelos ânions enquanto os ânions se repelem entre si. Essas interações criam uma região de carga líquida positiva em torno de um determinado ânion qualquer. Essa região é denominada **atmosfera iônica** (Figura 7-2). Os íons se difundem continuamente para dentro e para fora da atmosfera iônica. A carga líquida nessa atmosfera, promediada ao longo do tempo, é menor que a carga do ânion que se localiza no centro da atmosfera. Do mesmo modo, uma atmosfera de carga negativa envolve qualquer cátion em solução.

A atmosfera iônica atenua (diminui) a atração entre os íons em solução. O cátion mais sua atmosfera negativa possui uma carga positiva menor que o cátion sozinho. O ânion mais sua atmosfera iônica possui uma carga negativa menor que o ânion sozinho. A atração líquida entre o cátion, com sua atmosfera iônica, e o ânion, com sua atmosfera iônica, é menor do que a que existe entre o cátion e o ânion na ausência das atmosferas iônicas. *Quanto maior a força iônica de uma solução, maior será a carga na atmosfera iônica. Logo, cada um dos íons mais sua atmosfera contém uma carga líquida menor e existe uma atração menor entre um determinado ânion e um determinado cátion.*

DEMONSTRAÇÃO 7-1 Efeito da Força Iônica na Dissociação Iônica⁵

Este experimento demonstra o efeito da força iônica na dissociação do complexo vermelho de tiocianato de ferro(III):



Preparamos uma solução de FeCl_3 1 mM, dissolvendo 0,27 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 1 L de água contendo 3 gotas de HNO_3 15 M (concentrado). O objetivo do ácido é diminuir a velocidade de precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que ocorre em poucos dias e requer a preparação de uma solução nova para essa demonstração.

Para demonstrar o efeito da força iônica na reação de dissociação, misturamos 300 mL de FeCl_3 1 mM com 300 mL de NH_4SCN , ou KSCN , 1,5 mM. Dividimos a solução vermelho-pálida em duas porções iguais e adicionamos 12 g de KNO_3 a uma delas para aumentar a força iônica para 0,4 M. Com a dissolução do KNO_3 , o complexo vermelho de $\text{Fe}(\text{SNC})^{2+}$ se dissocia e a cor deixa de ser visível (Prancha 2 do Encarte em Cores).

A adição de uns poucos cristais de NH_4SCN , ou de KSCN , a qualquer solução direciona a reação para a formação de $\text{Fe}(\text{SNC})^{2+}$, intensificando assim a cor vermelha. Essa reação demonstra o princípio de Le Châtelier — a adição de um produto produz mais reagente.

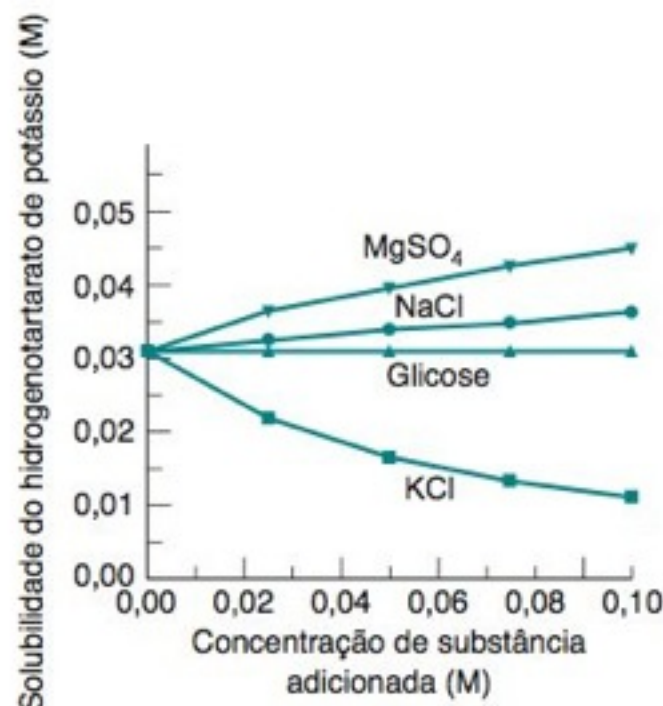
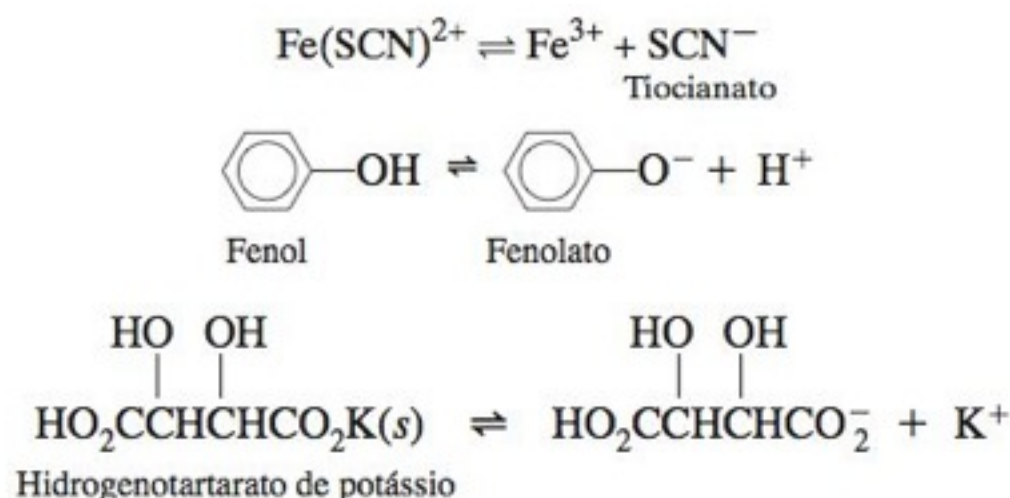


FIGURA 7-3 A solubilidade do hidrogenotartarato de potássio aumenta quando um sal, como, por exemplo, NaCl ou MgSO₄, é adicionado. Não há efeito quando um composto neutro, como, por exemplo, a glicose, é adicionado. A adição de KCl diminui a solubilidade. (*Por quê?*) [De C. J. Marzzacco, "Effect of Salts and Nonelectrolytes on the Solubility of Potassium Bitartrate", *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 1628.]

O aumento da força iônica de uma solução reduz, portanto, a atração entre os íons Ca²⁺ e SO₄²⁻ comparada com a atração que existe entre eles em água destilada. O efeito é diminuir a tendência deles se aproximarem, *aumentando*, desse modo, a solubilidade do CaSO₄.

O aumento da força iônica promove a dissociação iônica. Assim, cada uma das reações a seguir desloca-se para a direita se a força iônica aumenta de, por exemplo, 0,01 para 0,1 M:



A Figura 7-3 mostra o efeito da adição de sais sobre a solubilidade do hidrogenotartarato de potássio.

O que Entendemos por "Força Iônica"?

A **força iônica**, μ , é uma medida da concentração total de íons em solução. Quanto mais carregado for um íon, maior será a sua participação no cálculo da força iônica.

Força iônica:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (7-3)$$

em que c_i é a concentração da i -ésima espécie e z_i é sua carga. A soma se aplica a *todos* os íons em solução.

EXEMPLO Cálculo da Força Iônica

Calcule a força iônica de (a) NaNO₃ 0,10 M; (b) Na₂SO₄ 0,010 M; e (c) KBr 0,020 M mais Na₂SO₄ 0,010 M.

Solução

(a) $\mu = \frac{1}{2} \{ [\text{Na}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot (-1)^2 \}$
 $= \frac{1}{2} \{ 0,10 \cdot 1 + 0,10 \cdot 1 \} = 0,10 \text{ M}$

(b) $\mu = \frac{1}{2} \{ [\text{Na}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2 \}$
 $= \frac{1}{2} \{ (0,020 \cdot 1) + (0,010 \cdot 4) \} = 0,030 \text{ M}$

Observe que $[\text{Na}^+] = 0,020 \text{ M}$ porque existem dois mols de Na⁺ por mol de Na₂SO₄.

(c) $\mu = \frac{1}{2} \{ [\text{K}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{Br}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{Na}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2 \}$
 $= \frac{1}{2} \{ (0,020 \cdot 1) + (0,020 \cdot 1) + (0,020 \cdot 1) + (0,010 \cdot 4) \} = 0,050 \text{ M}$

Teste a Você Mesmo Qual é a força iônica de uma solução de CaCl₂ 1 mN? (**Resposta:** 3 mM)

O NaNO₃ é conhecido como um eletrólito 1:1 porque o cátion e o ânion possuem carga igual a 1. Para os eletrólitos 1:1, a força iônica é igual à molaridade (concentração molar). Para qualquer outra estequiometria (como o eletrólito 2:1, Na₂SO₄), a força iônica é maior do que a molaridade.

O cálculo da força iônica para soluções que não estejam muito diluídas é bastante complicado porque sais com íons de carga ≥ 2 não estão totalmente dissociados. No Boxe 7-1 verificamos que para o MgSO₄, em uma concentração formal de 0,025 M, 35% do Mg²⁺ estão ligados no par iônico solúvel, MgSO₄(aq). Quanto maior a concentração e quanto maior a carga iônica, maior será a fração de par iônico. Não há uma forma simples de determinar a força iônica de uma solução de MgSO₄ 0,025 M.

Eletrólito	Molaridade	Força iônica
1:1	M	M
2:1	M	3M
3:1	M	6M
2:2	M	4M

BOXE 7-1 Sais com Íons de Carga $\geq |2|$ Não se Dissociam Totalmente em Íons⁶

Sais constituídos por cátions e ânions com cargas ± 1 dissociam-se quase completamente em água quando estão em baixas concentrações ($< 0,1$ M). Sais contendo cátions e ânions com uma carga ≥ 2 estão menos dissociados, mesmo em soluções diluídas. No Apêndice J encontramos constantes de formação para *pares iônicos*:

Constante de formação do par iônico: $M^{n+}(aq) + L^{m-}(aq) \rightleftharpoons M^{n+}L^{m-}(aq)$
Par iônico

$$K = \frac{[ML]\gamma_{ML}}{[M]\gamma_M[L]\gamma_L}$$

em que γ_i são os coeficientes de atividade. Usando as constantes do Apêndice J e os coeficientes de atividade da Equação 7-6, e sendo realmente hábil e bem persistente, você poderá calcular as porcentagens de pares iônicos em soluções 0,025 F:

Porcentagem do íon metálico ligado como par iônico em solução de M_xL_y 0,025 F^a

M \ L	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Na ⁺	0,6%	4%
Mg ²⁺	8%	35%

a. O tamanho de ML foi considerado como 500 pm para calcular seu coeficiente de atividade.

A tabela nos diz que o NaCl 0,025 F está apenas 0,6% associado como $Na^+Cl^-(aq)$ e que o Na_2SO_4 está 4% associado como $NaSO_4^-(aq)$. Para o $MgSO_4$, 35% estão presentes como um par iônico. Uma solução de $MgSO_4$ 0,025 F contém Mg^{2+} 0,016 M, SO_4^{2-} 0,016 M e $MgSO_4(aq)$ 0,009 M. A força iônica do $MgSO_4$ 0,025 F não é 0,10 M, mas sim 0,065 M. No Problema 7-28 encontramos um exemplo do tipo de cálculo envolvido neste boxe.

7-2 Coeficientes de Atividade

A Equação 7-1 não prevê qualquer efeito da força iônica sobre uma reação química. Para se considerar o efeito da força iônica, as concentrações são substituídas pelas **atividades**:

Atividade de C:

$$A_C = [C]\gamma_C \quad \leftarrow \text{Coeficiente de atividade de C} \quad (7-4)$$

\uparrow \uparrow
 Atividade de C Concentração de C

A atividade da espécie C é a sua concentração multiplicada pelo seu **coeficiente de atividade**. O coeficiente de atividade mede o desvio do comportamento ideal. Se o coeficiente de atividade for 1, então o comportamento será ideal e a forma da constante de equilíbrio na Equação 7-1 estará correta.

A forma correta da constante de equilíbrio é

Forma geral da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{A_C^c A_D^d}{A_A^a A_B^b} = \frac{[C]^c \gamma_C^c [D]^d \gamma_D^d}{[A]^a \gamma_A^a [B]^b \gamma_B^b} \quad (7-5)$$

A Equação 7-5 leva em conta o efeito da força iônica sobre um equilíbrio químico porque os coeficientes de atividade dependem da força iônica.

Para a Reação 7-2, a constante de equilíbrio é

$$K_{ps} = A_{Ca^{2+}} A_{SO_4^{2-}} = [Ca^{2+}] \gamma_{Ca^{2+}} [SO_4^{2-}] \gamma_{SO_4^{2-}}$$

Se as concentrações de Ca^{2+} e SO_4^{2-} *aumentarem* quando se adicionar um segundo sal, aumentando a força iônica, os coeficientes de atividade *diminuem* com o aumento da força iônica.

Para valores pequenos de força iônica, os coeficientes de atividade se aproximam da unidade, e a constante de equilíbrio termodinâmica (Equação 7-5) se aproxima da constante de equilíbrio de “concentração” (Equação 6-2). Uma forma de medir uma constante de equilíbrio termodinâmica é medir o quociente de concentrações (Equação 6-2) em forças iônicas sucessivamente menores e depois extrapolar o valor para a força iônica zero. Quase sempre, as constantes de equilíbrio tabeladas não são as constantes termodinâmicas verdadeiras, mas quocientes de concentrações (Equação 6-2), medidos em um determinado conjunto de condições.

Não confunda os termos *atividade* e *coeficiente de atividade*.

A Equação 7-5 é a constante de equilíbrio “real”. A Equação 6-2, o quociente de concentração, K_c , não inclui os coeficientes de atividade:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (6-2)$$

EXEMPLO Os Expoentes dos Coeficientes de Atividade

Escreva a expressão do produto de solubilidade para o $La_2(SO_4)_3$ usando coeficientes de atividade.

Solução Os expoentes dos coeficientes de atividade são iguais aos expoentes das concentrações:

$$K_{ps} = A_{La^{3+}}^2 A_{SO_4^{2-}}^3 = [La^{3+}]^2 \gamma_{La^{3+}}^2 [SO_4^{2-}]^3 \gamma_{SO_4^{2-}}^3$$

Teste a Você Mesmo Escreva uma expressão de equilíbrio para $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 (aq)$ utilizando coeficientes de atividade:

$$\text{Resposta: } K = \frac{\mathcal{A}_{\text{CaCl}_2}}{\mathcal{A}_{\text{Ca}^{2+}} \mathcal{A}_{\text{Cl}^-}^2} = \frac{[\text{CaCl}_2] \gamma_{\text{CaCl}_2}}{[\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Cl}^-]^2 \gamma_{\text{Cl}^-}^2}$$

Coeficientes de Atividade dos Íons

Considerações detalhadas do modelo de atmosfera iônica levam à **equação de Debye-Hückel estendida**, que relaciona os coeficientes de atividade com a força iônica:

Equação estendida de Debye-Hückel:
$$\log \gamma = \frac{-0,51 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + (\alpha \sqrt{\mu}/305)} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (7-6)$$

1 pm (picômetro) = 10^{-12} m.

Na Equação 7-6, γ é o coeficiente de atividade de um íon de carga $\pm z$ e tamanho α (em picômetros, pm) em uma solução aquosa de força iônica μ . A equação fornece resultados razoáveis para $\mu \leq 0,1$ M. Para determinarmos os coeficientes de atividade em forças iônicas acima de 0,1 M (até molalidades de 2 a 6 mol/kg, para muitos sais), usamos equações mais complicadas; geralmente são utilizadas as *equações de Pitzer*.⁷

A Tabela 7-1 apresenta os tamanhos (α) e os coeficientes de atividade de vários íons. Todos os íons de mesmo tamanho e de mesma carga aparecem no mesmo grupo e têm os mesmos coeficientes de atividade. Por exemplo, os íons Ba^{2+} e succinato $[-\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-]$, que aparece na tabela como $(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_2$, têm, cada um deles, um tamanho de 500 pm e estão listados entre os íons de carga ± 2 . Em uma solução com uma força iônica de 0,001 M, ambos os íons possuem um coeficiente de atividade de 0,868.

O tamanho do íon α na Equação 7-6 é um parâmetro empírico que mostra a concordância entre os coeficientes de atividade medidos e a força iônica até $\mu \approx 0,1$ M. Teoricamente, α é o diâmetro do íon hidratado.⁸ Contudo, os tamanhos na Tabela 7-1 não podem ser considerados literalmente. Por exemplo, o diâmetro do íon Cs^+ em cristais é de 340 pm. Por sua vez, o íon Cs^+ hidratado tem que ser maior que o íon no cristal, mas o tamanho do Cs^+ na Tabela 7-1 é de somente 250 pm.

Embora os tamanhos dos íons apresentados na Tabela 7-1 sejam parâmetros empíricos, sua influência no resultado final deve ser considerada. Íons pequenos e com carga elevada ligam-se ao solvente mais firmemente e apresentam tamanhos efetivos maiores que íons grandes e de menor carga. Por exemplo, a ordem dos tamanhos na Tabela 7-1 é $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$, mesmo considerando que os raios cristalográficos são $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+$.

Raios iônicos e raios de íons hidratados são mostrados no início deste capítulo.

Efeito da Força Iônica, da Carga e do Tamanho do Íon sobre o Coeficiente de Atividade

Ao longo da faixa de forças iônicas de 0 a 0,1 M, o efeito de cada variável nos coeficientes de atividade é dado a seguir:

1. Com o aumento da força iônica, o coeficiente de atividade diminui (Figura 7-4). O coeficiente de atividade (γ) tende a um quando a força iônica (μ) se aproxima de 0.
2. Quando o módulo da carga do íon aumenta, o seu coeficiente de atividade se afasta de 1. As correções na atividade são mais importantes para um íon com carga ± 3 do que para um íon com carga ± 1 (Figura 7-4).
3. Quanto menor o tamanho do íon (α), mais importantes se tornam os efeitos da atividade.

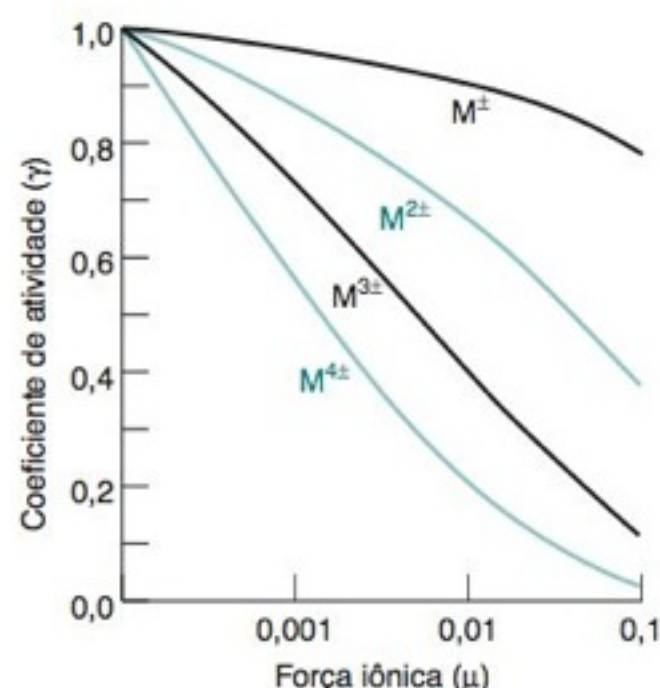


FIGURA 7-4 Coeficientes de atividade para íons com cargas diferentes e com um tamanho iônico (α) constante de 500 pm. Em força iônica igual a 0, $\gamma = 1$. Quanto maior a carga do íon, mais rapidamente γ diminui com o aumento da força iônica. Observe que a abscissa é logarítmica.

EXEMPLO Utilização da Tabela 7-1

Calcule o coeficiente de atividade do Ca^{2+} em uma solução de CaCl_2 3,3 mM.

Solução A força iônica é

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \{ [\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{Cl}^-] \cdot (-1)^2 \} \\ &= \frac{1}{2} \{ (0,0033) \cdot 4 + (0,0066) \cdot 1 \} = 0,010 \text{ M} \end{aligned}$$

Na Tabela 7-1, o Ca^{2+} está listado no grupo dos íons que têm carga ± 2 e possui um tamanho de 600 pm. Assim, $\gamma = 0,675$ quando $\mu = 0,010$ M.

Teste a Você Mesmo Encontre γ para o íon Cl^- em uma solução de CaCl_2 0,33 mM. (**Resposta:** 0,964)

TABELA 7-1 Coeficientes de atividade para soluções aquosas a 25°C

Íon	Tamanho do íon (α, pm)	Força iônica (μ, M)				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Carga = ±1		Coeficiente de atividade (γ)				
H ⁺	900	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
(C ₆ H ₅) ₂ CHCO ₂ ⁻ , (C ₃ H ₇) ₄ N ⁺	800	0,966	0,931	0,912	0,85	0,82
(O ₂ N) ₃ C ₆ H ₂ O ⁻ , (C ₃ H ₇) ₃ NH ⁺ , CH ₃ OC ₆ H ₄ CO ₂ ⁻	700	0,965	0,930	0,909	0,845	0,81
Li ⁺ , C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻ , HOC ₆ H ₄ CO ₂ ⁻ , ClC ₆ H ₄ CO ₂ ⁻ , C ₆ H ₅ CH ₂ CO ₂ ⁻ , CH ₂ =CHCH ₂ CO ₂ ⁻ , (CH ₃) ₂ CHCH ₂ CO ₂ ⁻ , (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺ , (C ₃ H ₇) ₂ NH ₂ ⁺	600	0,965	0,929	0,907	0,835	0,80
Cl ₂ CHCO ₂ ⁻ , Cl ₃ CCO ₂ ⁻ , (CH ₃ CH ₂) ₃ NH ⁺ , (C ₃ H ₇)NH ₃ ⁺	500	0,964	0,928	0,904	0,83	0,79
Na ⁺ , CdCl ⁺ , ClO ₂ ⁻ , IO ₃ ⁻ , HCO ₂ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ ⁺ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , ClCH ₂ CO ₂ ⁻ , (CH ₃) ₄ N ⁺ , (CH ₃ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ , H ₂ NCH ₂ CO ₂ ⁻	450	0,964	0,928	0,902	0,82	0,775
⁺ H ₃ NCH ₂ CO ₂ H, (CH ₃) ₃ NH ⁺ , CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺	400	0,964	0,927	0,901	0,815	0,77
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , OCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , HCO ₂ ⁻ , H ₂ citrato ⁻ , CH ₃ NH ₃ ⁺ , (CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	350	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	300	0,964	0,925	0,899	0,805	0,775
Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺	250	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Carga = ±2		Coeficiente de atividade (γ)				
Mg ²⁺ , Be ²⁺	800	0,872	0,755	0,69	0,52	0,45
CH ₂ (CH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻) ₂ , (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻) ₂	700	0,872	0,755	0,685	0,50	0,425
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , CO ²⁺ , C ₆ H ₄ (CO ₂ ⁻) ₂ , H ₂ C(CH ₂ CO ₂ ⁻) ₂ , (CH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻) ₂	600	0,870	0,749	0,675	0,485	0,405
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , S ₂ O ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , H ₂ C(CO ₂ ⁻) ₂ , (CH ₂ CO ₂ ⁻) ₂ , (CHOCHO ₂ ⁻) ₂	500	0,868	0,744	0,67	0,465	0,38
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ , Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺ , Fe(CN) ₅ NO ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , Hcitrato ²⁻	450	0,867	0,742	0,665	0,455	0,37
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₃ ²⁻	400	0,867	0,740	0,660	0,445	0,355
Carga = ±3		Coeficiente de atividade (γ)				
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Se ³⁺ , Y ³⁺ , In ³⁺ , lantanídeos ^a	900	0,738	0,54	0,445	0,245	0,18
Citrato ³⁻	500	0,728	0,51	0,405	0,18	0,115
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , Cr(NH ₃) ₆ ³⁺ , Co(NH ₃) ₆ ³⁺ , Co(NH ₃) ₅ H ₂ O ³⁺	400	0,725	0,505	0,395	0,16	0,095
Carga = ±4		Coeficiente de atividade (γ)				
Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	1 100	0,588	0,35	0,255	0,10	0,065
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	500	0,57	0,31	0,20	0,048	0,021

a. Lantanídeos são os elementos 57-71 na tabela periódica.

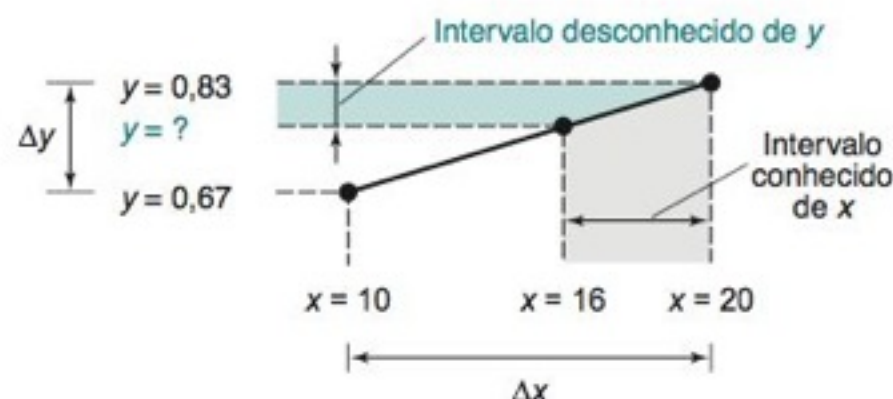
FONTE: J. Kielland, J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1675.

Como Interpolar

Quando precisamos determinar um coeficiente de atividade para uma força iônica que está entre os valores da Tabela 7-1, podemos usar a Equação 7-6. Entretanto, na ausência de uma planilha eletrônica, é normalmente mais fácil fazer-se uma interpolação com os dados da Tabela 7-1. Em uma *interpolação linear*, supomos que os valores entre dois dados da tabela se localizam sobre uma reta. Por exemplo, vamos considerar uma tabela em que $y = 0,67$ quando $x = 10$ e $y = 0,83$ quando $x = 20$. Qual será o valor de y quando $x = 16$?

A *interpolação* é a estimativa de um número que fica *entre* dois valores presentes em uma tabela. Chama-se *extrapolação* a estimativa de um número que fica *além* dos limites de valores apresentados em uma tabela.

Valor de x	Valor de y
10	0,67
16	?
20	0,83



Para interpolarmos um valor de y, podemos estabelecer uma proporção:

$$\frac{\text{Intervalo desconhecido de } y}{\Delta y} = \frac{\text{Intervalo conhecido de } x}{\Delta x} \quad (7-7)$$

Interpolação:

$$\frac{0,83 - y}{0,83 - 0,67} = \frac{20 - 16}{20 - 10} \Rightarrow y = 0,76_6$$

Para $x = 16$, nossa estimativa de y é $0,76_6$.

Este cálculo equivale a dizer:

"16 é 60% da distância de 10 a 20. Portanto, o valor de y será 60% da distância entre 0,67 e 0,83"

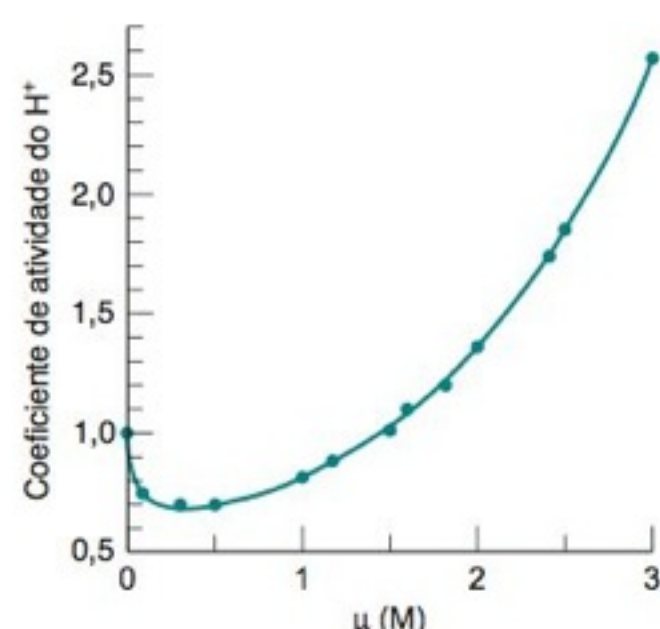


FIGURA 7-5 Coeficiente de atividade do H^+ em soluções contendo $HClO_4$ 0,010 0 M e quantidades variáveis de $NaClO_4$. [Dados extraídos de L. Pezza, M. Molina, M. de Moraes, C. B. Melios e J. O. Tognolli, *Talanta* **1996**, 43, 1689.] Uma referência mais completa, para soluções eletrolíticas, é H. S. Harned e B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions* (New York: Reinhold, ed. 1958).

Para espécies neutras, $\mathcal{A}_c \approx [C]$. Uma relação mais exata é $\log \gamma = k\mu$, em que $k \approx 0$ para pares iônicos, $k \approx 0,11$ para o NH_3 e para o CO_2 , e $k \approx 0,2$ para moléculas orgânicas. Para uma força iônica $\mu = 0,1$ M, $\gamma \approx 1,00$ para pares iônicos, $\gamma \approx 1,03$ para o NH_3 , e $\gamma \approx 1,05$ para moléculas orgânicas.

Para os gases, $\mathcal{A} \approx P$ (bar).

EXEMPLO Interpolação de Coeficientes de Atividade

Calcule o coeficiente de atividade do H^+ quando $\mu = 0,025$ M.

Solução O H^+ está na primeira linha da Tabela 7-1.

μ	γ para H^+
0,01	0,914
0,025	?
0,05	0,86

A interpolação linear é construída da seguinte forma:

$$\frac{\text{Intervalo desconhecido de } \gamma}{\Delta \gamma} = \frac{\text{Intervalo conhecido de } \mu}{\Delta \mu}$$

$$\frac{0,86 - \gamma}{0,86 - 0,914} = \frac{0,05 - 0,025}{0,05 - 0,01}$$

$$\gamma = 0,89_4$$

Outra Solução Um cálculo mais correto e um pouco mais tedioso utiliza a Equação 7-6 com o tamanho de íon $\alpha = 900$ pm, listado para o H^+ na Tabela 7-1:

$$\log \gamma_{H^+} = \frac{(-0,51)(1^2)\sqrt{0,025}}{1 + (900\sqrt{0,025/305})} = -0,054_{98}$$

$$\gamma_{H^+} = 10^{-0,054_{98}} = 0,88_1$$

Teste a Você Mesmo Encontre por interpolação o γ para o H^+ quando $\mu = 0,06$ M. (**Resposta:** 0,85₄)

Coeficientes de Atividade de Compostos Não Iônicos

Moléculas neutras, como o benzeno e o ácido acético, não possuem atmosfera iônica, pois não possuem carga. Como uma boa aproximação, os seus coeficientes de atividade são considerados unitários para uma força iônica menor do que 0,1 M. Neste livro, admitimos $\gamma = 1$ para todas as moléculas neutras. Ou seja, a atividade de uma molécula neutra será considerada igual à sua concentração.

Para gases, tais como o H_2 , a atividade é dada por

$$\mathcal{A}_{H_2} = P_{H_2} \gamma_{H_2}$$

em que P_{H_2} é a pressão em bar. A atividade de um gás é chamada de *fugacidade* e o coeficiente de atividade é chamado de *coeficiente de fugacidade*. O desvio do comportamento de um gás em relação à lei dos gases ideais resulta no afastamento do coeficiente de fugacidade de 1. Para a maioria dos gases em 1 bar, ou abaixo dessa pressão, $\gamma \approx 1$. Portanto, para todos os gases consideramos $\mathcal{A} = P$ (bar).

Forças Iônicas Elevadas

Acima de uma força iônica de aproximadamente 1 M, a maioria dos coeficientes de atividade aumenta, como pode ser visto para o H^+ em soluções de $NaClO_4$ na Figura 7-5. Olhando essa figura, não devemos nos surpreender pelo fato de os coeficientes de atividade em soluções concentradas não serem os mesmos que os de uma solução diluída. O “solvente” não é mais apenas H_2O , mas sim uma mistura de H_2O e $NaClO_4$. Daqui em diante, limitaremos nossa atenção a soluções aquosas diluídas.

Para valores elevados de força iônica, γ aumenta para valores crescentes de μ .

EXEMPLO Uso dos Coeficientes de Atividade

Determine a concentração de Ca^{2+} em equilíbrio com uma solução de NaF 0,050 M saturada com CaF_2 . A solubilidade do CaF_2 é pequena, de modo que a concentração do íon F^- é 0,050 M, originária do NaF .

Solução Encontramos $[Ca^{2+}]$ a partir da expressão do produto de solubilidade, incluindo os coeficientes de atividade. A força iônica do NaF 0,050 M é 0,050 M. Quando $\mu = 0,050$ M na Tabela 7-1, encontramos $\gamma_{Ca^{2+}} = 0,485$ e $\gamma_{F^-} = 0,81$.

$$\begin{aligned}K_{ps} &= [Ca^{2+}]\gamma_{Ca^{2+}}[F^-]^2\gamma_{F^-}^2 \\3,2 \times 10^{-11} &= [Ca^{2+}](0,485)(0,050)^2(0,81)^2 \\[Ca^{2+}] &= 4,0 \times 10^{-8} \text{ M}\end{aligned}$$

K_{ps} provém do Apêndice F. Observe que o γ_{F^-} está elevado ao quadrado.

Teste a Você Mesmo Determine $[Hg_2^{2+}]$ em equilíbrio com KCl 0,010 M saturado com Hg_2Cl_2 . (Resposta: $2,2 \times 10^{-14}$ M)

7-3 O pH em Termos da Atividade

A definição de pH dada no Capítulo 6, $pH \approx -\log[H^+]$, não é exata. A definição correta é

$$pH = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log [H^+]\gamma_{H^+} \quad (7-8)$$

Quando medimos o pH com um medidor de pH, estamos medindo o logaritmo negativo da *atividade* do íon hidrogênio, e não sua concentração.

Para uma discussão sobre o que o pH realmente significa, e como o pH de soluções-padrão primário é medido, B. Lunelli e F. Scagnolari, “pH Basics”, *J. Chem. Ed.* **2009**, 86, 246.

EXEMPLO pH da Água Pura a 25°C

Vamos calcular o pH da água pura, usando os coeficientes de atividade.

Solução O equilíbrio pertinente é



$$K_w = \mathcal{A}_{H^+}\mathcal{A}_{OH^-} = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} \quad (7-10)$$

H^+ e OH^- são produzidos em uma razão molar 1:1, de modo que suas concentrações têm que ser iguais. Representando cada uma das concentrações por x , podemos escrever

$$K_w = 1,0 \times 10^{-14} = (x)\gamma_{H^+}(x)\gamma_{OH^-}$$

A força iônica da água pura, porém, é tão pequena que é razoável supor que $\gamma_{H^+} = \gamma_{OH^-} = 1$. Substituindo esses valores nas equações anteriores temos

$$1,0 \times 10^{-14} = (x)(1)(x)(1) = x^2 \Rightarrow x = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

As concentrações do H^+ e OH^- são ambas iguais a $1,0 \times 10^{-7}$ M. A força iônica é $1,0 \times 10^{-7}$ M, de modo que os coeficientes de atividade são muito próximos de 1,00. O pH é

$$pH = -\log [H^+]\gamma_{H^+} = -\log (1,0 \times 10^{-7})(1,00) = 7,00$$

EXEMPLO pH da Água Contendo um Sal Dissolvido

Vamos agora calcular o pH da água contendo KCl 0,10 M a 25°C.

Solução A Reação 7-9 mostra que $[H^+] = [OH^-]$. A força iônica de uma solução de KCl 0,10 M é 0,10 M. Os coeficientes de atividade do H^+ e do OH^- na Tabela 7-1 são, respectivamente, 0,83 e 0,76 quando $\mu = 0,10$ M. Substituindo esses valores na Equação 7-10 temos

$$\begin{aligned}K_w &= [H^+] \gamma_{H^+} [OH^-] \gamma_{OH^-} \\1,0 \times 10^{-14} &= (x)(0,83)(x)(0,76) \\x &= 1,26 \times 10^{-7} \text{ M}\end{aligned}$$

As concentrações do H^+ e OH^- são iguais e ambas são maiores que $1,0 \times 10^{-7}$ M. As atividades do H^+ e do OH^- não são iguais nessa solução:

$$\begin{aligned}\mathcal{A}_{H^+} &= [H^+] \gamma_{H^+} = (1,26 \times 10^{-7})(0,83) = 1,05 \times 10^{-7} \\ \mathcal{A}_{OH^-} &= [OH^-] \gamma_{OH^-} = (1,26 \times 10^{-7})(0,76) = 0,96 \times 10^{-7}\end{aligned}$$

Finalmente, calculamos $pH = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log(1,05 \times 10^{-7}) = 6,98$.

Teste a Você Mesmo Encontre $[H^+]$ e o pH de uma solução de $LiNO_3$ 0,05 M. (**Resposta:** $1,2_0 \times 10^{-7}$ M, 6,99)

O pH da água muda de 7,00 para 6,98 quando adicionamos KCl 0,10 M. O KCl não é um ácido e nem uma base. A pequena mudança no pH ocorre porque a presença de KCl afeta as atividades do H^+ e do OH^- . O pH varia de 0,02 unidade, dentro do limite de exatidão das medidas de pH, e isso raramente é importante. Entretanto, a concentração de H^+ na solução de KCl 0,10 M ($1,26 \times 10^{-7}$ M) é 26% maior do que a concentração de H^+ na água pura ($1,00 \times 10^{-7}$ M).

7-4 Tratamento Sistemático do Equilíbrio

O *tratamento sistemático do equilíbrio* é um método que pode ser aplicado a todos os tipos de equilíbrio químico, independentemente de sua complexidade. Ao escrevermos equações químicas frequentemente introduzimos condições específicas ou aproximações apropriadas, que nos permitem simplificar muito os cálculos. Mesmo cálculos simplificados são geralmente muito tediosos, de modo que fazemos uso frequente de planilhas eletrônicas para obter soluções numéricas. Com o domínio da técnica de tratamento sistemático do equilíbrio, devemos ser capazes de explorar o comportamento de sistemas complexos.

O procedimento sistemático para resolver o problema é escrever tantas equações algébricas independentes quantas incógnitas existirem no problema. As equações são escritas tendo em vista todos os possíveis equilíbrios químicos, que vimos anteriormente, mais duas equações obtidas pelos balanços de carga e de massa. Existe apenas um único balanço de carga, mas podem existir vários balanços de massa.

Balanço de Carga

O **balanço de carga** é uma formulação algébrica da eletroneutralidade: *na solução, a soma das cargas positivas é igual à soma das cargas negativas*.

Vamos admitir que uma determinada solução contenha as seguintes espécies iônicas: H^+ , OH^- , K^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} . O balanço de carga é:

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] \quad (7-11)$$

Esse balanço expressa que a carga total devido ao H^+ e ao K^+ é igual, em módulo, à carga de todos os ânions presentes no lado direito da equação. *O coeficiente na frente de cada uma das espécies sempre é igual ao módulo da carga do íon*. Esse enunciado é verdadeiro porque um mol de, por exemplo, PO_4^{3-} , contribui com três mols de carga negativa. Se $[PO_4^{3-}] = 0,01$ M, então a carga negativa correspondente é $3[PO_4^{3-}] = 3(0,01) = 0,03$ M.

A princípio podemos pensar que a Equação 7-11 não está balanceada corretamente, achando que “o lado direito da equação tem muito mais carga que o lado esquerdo”. Entretanto, conforme veremos, ela está absolutamente correta.

Por exemplo, considere uma solução que foi preparada pesando-se 0,025 0 mol de KH_2PO_4 mais 0,030 0 mol de KOH e diluindo-se a 1 L. As concentrações das espécies no equilíbrio são

$$[H^+] = 5,1 \times 10^{-12} \text{ M} \quad [H_2PO_4^-] = 1,3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

As soluções têm sempre carga total zero.

Em um balanço de carga, o coeficiente de cada termo é igual ao módulo da carga do íon.

$$\begin{aligned}
 [\text{K}^+] &= 0,0550 \text{ M} & [\text{HPO}_4^{2-}] &= 0,0220 \text{ M} \\
 [\text{OH}^-] &= 0,0220 \text{ M} & [\text{PO}_4^{3-}] &= 0,0030 \text{ M}
 \end{aligned}$$

Esse cálculo, que você deve ser capaz de fazer quando tiver terminado o estudo dos ácidos e bases, leva em conta a reação do OH^- com o H_2PO_4^- para produzir HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} .

As cargas estão balanceadas? Sim, realmente. Substituindo os valores na Equação 7-11, encontramos

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] + [\text{K}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] \\
 5,1 \times 10^{-12} + 0,0550 &= 0,0020 + 1,3 \times 10^{-6} + 2(0,0220) + 3(0,0030) \\
 0,0550 \text{ M} &= 0,0550 \text{ M}
 \end{aligned}$$

A carga total positiva é 0,0550 M e a carga total negativa também é 0,0550 M (Figura 7-6). As cargas devem estar balanceadas em qualquer solução. Caso contrário, um béquer com excesso de carga positiva deslizaria, cruzando a bancada do laboratório, até se chocar com outro béquer que tivesse excesso de carga negativa.

A forma geral do balanço de carga para qualquer solução é

$$\text{Balanço de carga: } n_1[\text{C}_1] + n_2[\text{C}_2] + \dots = m_1[\text{A}_1] + m_2[\text{A}_2] + \dots \quad (7-12)$$

em que $[\text{C}]$ é a concentração de um cátion, n é a carga do cátion, $[\text{A}]$ é a concentração de um ânion e m é o módulo da carga do ânion.

EXEMPLO Escrevendo o Balanço de Carga

Escreva o balanço de carga para uma solução contendo H_2O , H^+ , OH^- , ClO_4^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, CN^- , Fe^{3+} , Mg^{2+} , CH_3OH , HCN , NH_3 e NH_4^+ .

Solução As espécies neutras (H_2O , CH_3OH , HCN e NH_3) não contribuem com carga, assim o balanço de carga é

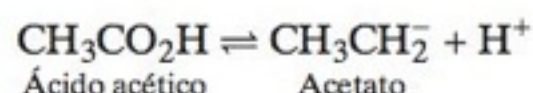
$$[\text{H}^+] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{ClO}_4^-] + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] + [\text{CN}^-]$$

Teste a Você Mesmo Qual será o balanço de massa se você adicionar MgCl_2 , que se dissocia em $\text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$, à solução? (**Resposta:** $[\text{H}^+] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{ClO}_4^-] + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] + [\text{CN}^-] + [\text{Cl}^-]$)

Balanço de Massa

O **balanço de massa**, também chamado de *balanço material*, é uma consequência da lei da conservação da matéria. O balanço de massa estabelece que a *quantidade de todas as espécies em uma solução contendo um determinado átomo (ou grupo de átomos) deve ser igual à quantidade desse átomo (ou grupo de átomos) introduzida na solução*. É mais prático ver essa relação por meio de exemplos do que por uma expressão geral.

Suponha que foi preparada uma solução dissolvendo 0,050 mol de ácido acético em água, diluindo-se posteriormente até que o volume total fosse de 1,00 L. O ácido acético se dissocia parcialmente em acetato:



O balanço de massa indica que a quantidade de ácido acético dissociado e não dissociado na solução deve ser igual à quantidade de ácido acético introduzida na solução.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Balanço de massa} & 0,050 \text{ M} & = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{H}] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \\
 \text{para o ácido acético} & \text{Quantidade} & \text{Produto} \\
 \text{em água:} & \text{transferida para} & \text{não dissociado} \\
 & \text{a solução} & \text{Produto} \\
 & & \text{dissociado}
 \end{array}$$

Quando um composto se dissocia em vários estágios, o balanço de massa deve incluir todos os produtos formados. Por exemplo, o ácido fosfórico (H_3PO_4) se dissocia em H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} . O balanço de massa para uma solução preparada dissolvendo 0,0250 mol de H_3PO_4 em 1,00 L é

$$0,0250 \text{ M} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

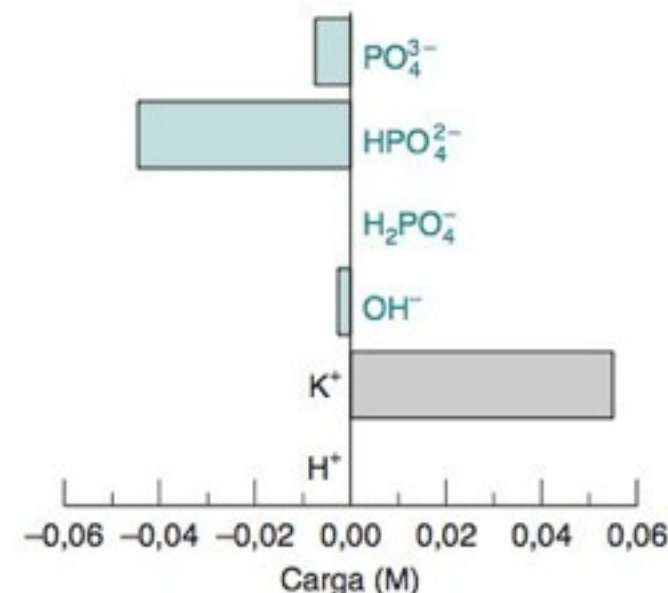


FIGURA 7-6 Contribuição de carga por cada íon em 1,00 L de solução contendo 0,0250 mol de KH_2PO_4 mais 0,0300 mol de KOH . A carga positiva total é igual à carga negativa total.

$$\Sigma[\text{cargas positivas}] = \Sigma[\text{cargas negativas}]$$

Os coeficientes de atividade não aparecem no balanço de carga. A contribuição de carga do H^+ 0,1 M é exatamente 0,1 M. Pense nisso.

O balanço de massa é uma formulação da conservação da matéria. Ele realmente se refere à conservação dos átomos, e não da massa deles.

Em um balanço de massa não aparecem coeficientes de atividade. A concentração de cada espécie presente leva em conta exatamente o número de átomos correspondentes a cada espécie.

EXEMPLO Balanço de Massa Quando a Concentração Total É Conhecida

Escreva o balanço de massa para o K^+ e o fosfato em uma solução preparada pela mistura de 0,025 0 mol de KH_2PO_4 com 0,030 0 mol de KOH e diluída a 1,00 L.

Solução A concentração total de K^+ é 0,025 0 M + 0,030 0 M, logo o balanço de massa é

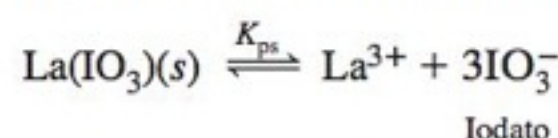
$$[K^+] = 0,055 0 \text{ M}$$

A concentração total de *todas as espécies* de fosfato é 0,025 0 M, assim, o balanço de massa para o fosfato é

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0,025 0 \text{ M}$$

Teste a Você Mesmo Escreva dois balanços de massa para uma solução de volume 1,00 L contendo 0,100 mol de acetato de sódio. (**Resposta:** $[Na^+] = 0,100 \text{ M}$; $[CH_3CO_2H] + [CH_3CO_2^-] = 0,100 \text{ M}$)

Vamos considerar uma solução preparada pela dissolução de $La(IO_3)_3$ em água.



Não sabemos quanto La^{3+} ou IO_3^- está dissolvido, mas sabemos que devem existir três íons iodato para cada íon lantânio dissolvido. Isto é, a concentração de iodato deve ser três vezes a concentração do lantânio. Se La^{3+} e IO_3^- são as únicas espécies derivadas do $La(IO_3)_3$, o balanço de massa, neste caso, é

$$[IO_3^-] = 3[La^{3+}]$$

Se a solução também contém o par iônico $LaIO_3^{2+}$ e o produto da hidrólise $LaOH^{2+}$, o balanço de massa passa a ser

$$\begin{aligned} [\text{Iodato total}] &= 3[\text{Lantânio total}] \\ [IO_3^-] + [LaIO_3^{2+}] &= 3([La^{3+}] + [LaIO_3^{2+}] + [LaOH^{2+}]) \end{aligned}$$

EXEMPLO Balanço de Massa Quando a Concentração Total É Desconhecida

Escreva o balanço de massa para uma solução saturada do sal pouco solúvel Ag_3PO_4 , que produz íons PO_4^{3-} e $3Ag^+$ quando se dissolve.

Solução Se o fosfato em solução permanecer como PO_4^{3-} , podemos escrever

$$[Ag^+] = 3[PO_4^{3-}]$$

pois são produzidos três íons prata para cada íon fosfato. No entanto, o fosfato reage com a água formando HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ e H_3PO_4 , assim o balanço de massa é

$$[Ag^+] = 3([PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4])$$

Isto é, o número de átomos de Ag^+ tem que ser igual a três vezes o número total de átomos de fósforo, independentemente de quantas espécies contêm fósforo.

Teste a Você Mesmo Escreva o balanço de massa para uma solução saturada de $Ba(HSO_4)_2$ se as espécies presentes em solução são Ba^{2+} , $BaSO_4(aq)$, HSO_4^- , SO_4^{2-} e $BaOH^+$. (**Resposta:** $2 \times \text{bário total} = \text{sulfato total}$, ou $2([Ba^{2+}] + [BaSO_4(aq)] + [BaOH^+]) = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [BaSO_4(aq)]$)

Tratamento Sistemático do Equilíbrio

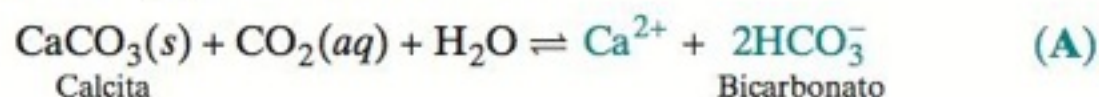
A partir do que vimos sobre os balanços de carga e de massa, estamos prontos para estudar o tratamento sistemático do equilíbrio.¹¹ O procedimento geral é mostrado a seguir:

Átomos de $Ag = 3(\text{átomos de } P)$

O Boxe 7-2 ilustra como se faz um balanço de massa em águas naturais.

BOXE 7-2 Balanço de Massa para o Carbonato de Cálcio em Rios

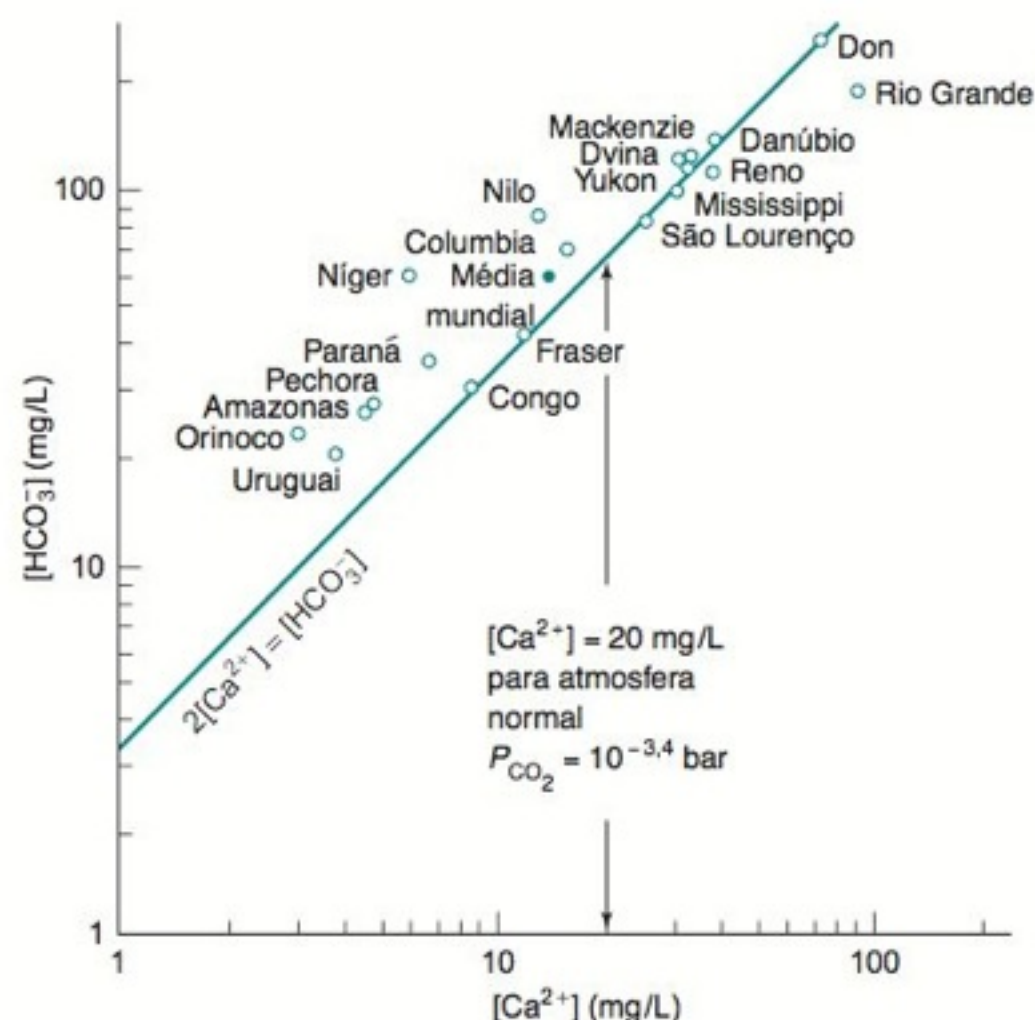
O Ca^{2+} é o cátion mais comum em rios e lagos. Ele vem da dissolução do mineral calcita pela ação do CO_2 formando-se 2 mols de HCO_3^- para cada mol de Ca^{2+} :



Próximo ao pH neutro, a maior parte do produto formado é bicarbonato, e não CO_3^{2-} ou H_2CO_3 . O balanço de massa para a dissolução da calcita é, portanto, $[\text{HCO}_3^-] \approx 2[\text{Ca}^{2+}]$. Realmente, as determinações de Ca^{2+} e HCO_3^- em vários rios obedecem a esse balanço de massa, pois os valores correspondentes se aproximam da reta observada no gráfico da figura presente neste box. Os rios, tais como o Danúbio, o Mississippi e o Congo, que se localizam praticamente sobre a reta $[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$, parecem estar saturados com carbonato de cálcio. Se a água do rio estivesse em equilíbrio com o CO_2 atmosférico ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,4}$ bar), a concentração do Ca^{2+} deveria ser 20 mg/L (veja o Problema 7-30). Rios com mais de 20 mg de Ca^{2+} por litro possuem uma concentração de CO_2 dissolvido maior, produzido pela atividade biológica ou pelo influxo de lençóis de água com um alto teor de CO_2 . Rios como o Nilo, o Níger e o Amazonas, para os quais $2[\text{Ca}^{2+}] < [\text{HCO}_3^-]$, não estão saturados com CaCO_3 .

No período entre 1960 e 2008, o CO_2 atmosférico aumentou em 20% (Figura 0-4), principalmente devido à queima de combustíveis fósseis. Este aumento desloca a reação A para a direita, prejudicando a existência de recifes de coral,⁹ estruturas vivas gigantescas formadas principalmente por CaCO_3 . Os recifes de coral constituem o habitat de diversas espécies aquáticas. O aumento contínuo do CO_2 atmosférico

ameaça o plâncton contendo paredes de CaCO_3 ,¹⁰ perda que, por sua vez, ameaça membros superiores da cadeia alimentar.



As concentrações de bicarbonato e de cálcio em muitos rios de acordo com o balanço de massa para a reação $[\text{HCO}_3^-] \approx 2[\text{Ca}^{2+}]$. [Dados de W. Stumm e J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. (New York: Wiley-Interscience, 1996), p. 189, e H. D. Holland, *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans* (New York: Wiley-Interscience, 1978).]

Etapa 1 Escrevemos todas as *reações apropriadas*.

Etapa 2 Escrevemos a equação de *balanço de carga*.

Etapa 3 Escrevemos as equações de *balanço de massa*. Pode haver mais de uma.

Etapa 4 Escrevemos a *expressão da constante de equilíbrio* para cada reação química. Essa etapa é a única em que entram os coeficientes de atividade.

Etapa 5 *Contamos as equações e as incógnitas*. Devem existir tantas equações quantas forem as incógnitas (espécies químicas). Caso isso não ocorra, devemos procurar mais reações ou fixar algumas concentrações em valores conhecidos.

Etapa 6 *Resolvemos* o conjunto de equações para todas as incógnitas.

As Etapas 1 e 6 constituem os pontos cruciais do problema. Supor quais os equilíbrios químicos que existem, em uma dada solução, requer um alto grau de intuição química. Neste texto, geralmente, você terá ajuda na Etapa 1. A menos que se saibam todos os equilíbrios relevantes, não é possível calcular corretamente a composição da solução. Como não conhecemos todas as reações químicas, intuitivamente simplificamos muitos problemas de equilíbrio. A Etapa 6 (resolução das equações) é provavelmente o maior desafio. Como existem n equações envolvendo n incógnitas, o problema sempre pode ser resolvido, pelo menos a princípio. Nos casos mais simples, a resolução pode ser feita manualmente de modo direto, mas para a maioria dos problemas fazem-se aproximações ou utiliza-se uma planilha eletrônica.

7-5 Aplicação do Tratamento Sistemático do Equilíbrio

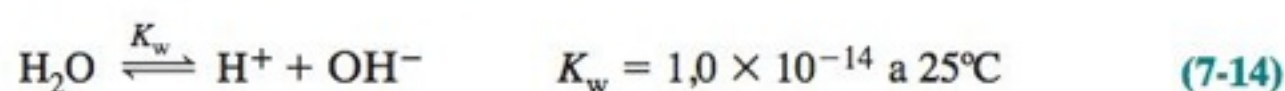
Vamos examinar agora alguns problemas para aprendermos a empregar o tratamento sistemático do equilíbrio, e para ilustrar o que podemos fazer à mão e quando uma planilha é efetivamente útil.

Uma Solução de Amônia

Vamos determinar as concentrações das espécies presentes em uma solução aquosa contendo 0,010 0 mol de NH_3 em 1,000 L. O equilíbrio primário é



Um segundo equilíbrio presente em qualquer solução aquosa é



Nosso objetivo é determinar $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$.

Etapa 1 Reações apropriadas. São as Reações 7-13 e 7-14.

Etapa 2 Balanço de carga. A soma das cargas positivas tem que ser igual à soma das cargas negativas.

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (7-15)$$

Etapa 3 Balanço de massa. Toda a amônia introduzida na solução está na forma de NH_3 ou de NH_4^+ . Somadas, essas duas concentrações devem ser iguais a 0,100 0 M.

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0,100 \text{ 0 M} \equiv F \quad (7-16)$$

O símbolo \equiv significa "é definido como"

na qual F representa a concentração formal.

Etapa 4 Expressões das constantes de equilíbrio.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]\gamma_{\text{NH}_4^+}[\text{OH}^-]\gamma_{\text{OH}^-}}{[\text{NH}_3]\gamma_{\text{NH}_3}} = 1,76 \times 10^{-5} \quad (7-17)$$

$$K_w = [\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}[\text{OH}^-]\gamma_{\text{OH}^-} = 1,0 \times 10^{-14} \quad (7-18)$$

Esta é a única etapa em que os coeficientes de atividade são usados no problema.

São necessárias n equações para resolvermos um sistema que tenha n incógnitas.

Etapa 5 Contamos as equações e as incógnitas. Temos quatro equações, 7-15 a 7-18, e quatro incógnitas ($[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$). Dispomos de informações suficientes para resolver o problema.

Etapa 6 Resolução.

Este "simples" problema é complicado. Vamos começar ignorando os coeficientes de atividade, nós retornaremos a eles mais tarde. Uma aproximação é eliminar uma variável por vez até que reste apenas uma incógnita. Para um problema do tipo ácido-base, a escolha é expressar cada concentração como função de $[\text{H}^+]$. Uma substituição que sempre podemos fazer é $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$. Colocando essa expressão no lugar de $[\text{OH}^-]$ no balanço de carga da Equação 7-15, obtém-se

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

que pode ser resolvida para $[\text{NH}_4^+]$:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \quad (7-19)$$

O balanço de massa informa que $[\text{NH}_3] = F - [\text{NH}_4^+]$. Podemos substituir a expressão para $[\text{NH}_4^+]$, obtida a partir da Equação 7-19, no balanço de massas para expressar $[\text{NH}_3]$ em termos de $[\text{H}^+]$.

$$[\text{NH}_3] = F - [\text{NH}_4^+] = F - \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \right) \quad (7-20)$$

A Equação 7-19 fornece $[\text{NH}_4^+]$ em termos de $[\text{H}^+]$. A Equação 7-20 fornece $[\text{NH}_3]$ em termos de $[\text{H}^+]$.

Podemos gerar uma equação na qual a única incógnita é $[\text{H}^+]$, substituindo nossas expressões para $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NH}_3]$ e $[\text{OH}^-]$ na expressão da constante de equilíbrio K_b (sempre ignorando os coeficientes de atividade):

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \right) \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)}{\left(F - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] \right)} \quad (7-21)$$

A Equação 7-21 é horrível, mas a única incógnita é $[H^+]$. Uma maneira de resolvê-la para $[H^+]$ é propor um valor para $[H^+]$, inseri-lo no lado direito da equação, e verificar se o lado direito é igual a K_b no lado esquerdo. Naturalmente, sua suposição pode fazer com que o lado direito não seja igual a K_b . Assim, proponha um valor um pouco menor para $[H^+]$ e veja se você se aproxima de K_b . Se a sua segunda resposta for melhor do que a primeira, continue a testar valores inferiores a $[H^+]$ até que você resolva a equação. Caso a sua segunda resposta seja pior do que a primeira, teste valores maiores para $[H^+]$ até que você resolva a equação.

O Excel dispõe de um procedimento denominado Atingir Meta, que se baseia em um processo sistemático de proposição de valores para encontrar a resposta. Aprenderemos a utilizar o recurso Atingir Meta mais adiante neste capítulo.

Após resolver para $[H^+]$, podemos calcular $[OH^-] = K_w/[H^+]$. Podemos encontrar $[NH_4^+]$ por meio da Equação 7-19, e podemos calcular $[NH_3]$ a partir da expressão de equilíbrio para K_b . Desse modo, teremos as quatro concentrações determinadas.

O que podemos fazer quanto aos coeficientes de atividade? Com base nos valores de $[NH_4^+]$, $[H^+]$ e $[OH^-]$, podemos calcular a força iônica e então os coeficientes de atividade com o auxílio da Tabela 7-1 ou da equação estendida de Debye-Hückel. Em seguida, podemos colocar esses coeficientes nas Equações 7-17 e 7-18 e resolver o problema novamente. As novas concentrações devem ser diferentes em relação às aquelas que determinamos sem os coeficientes de atividade. Podemos empregar os novos valores de concentração para encontrar uma nova força iônica, novos coeficientes de atividade, e por fim um novo conjunto de concentrações. Podemos repetir esse processo até que as diferenças entre respostas sucessivas se tornem desprezíveis (digamos, menores que 1%). Nesse ponto, o problema estará resolvido.

Você deve perceber agora que mesmo a aplicação do tratamento sistemático do equilíbrio ao mais simples dos problemas não é trivial. Na maioria dos problemas de equilíbrio, faremos aproximações simplificadoras para obter uma resposta razoável sem grande esforço. Após resolver um problema, devemos sempre verificar que nossas aproximações sejam válidas.

Eis uma aproximação para simplificar o problema da amônia. A amônia é uma base, de modo que esperamos que $[OH^-] \gg [H^+]$. Por exemplo, suponha que o pH atinja 9. Então, $[H^+] = 10^{-9}$ M, e $[OH^-] (K_w/[H^+]) = 10^{-14}/10^{-9} = 10^{-5}$ M. Ou seja, $[OH^-] \gg [H^+]$. No primeiro termo do numerador da Equação 7-21, podemos desprezar $[H^+]$ frente a $K_w/[H^+]$. No denominador, podemos igualmente desprezar $[H^+]$ frente a $K_w/[H^+]$. Com essas aproximações, a Equação 7-21 se torna

$$K_b = \frac{\left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]\right)\left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)}{\left(F - \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]\right)} = \frac{\left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)\left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)}{\left(F - \frac{K_w}{[H^+]}\right)} = \frac{[OH^-]^2}{F - [OH^-]} \quad (7-22)$$

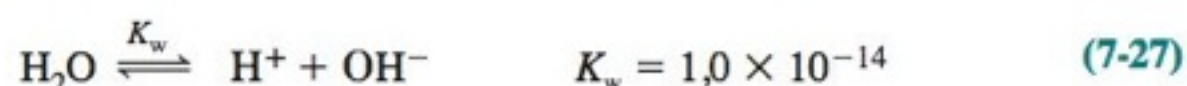
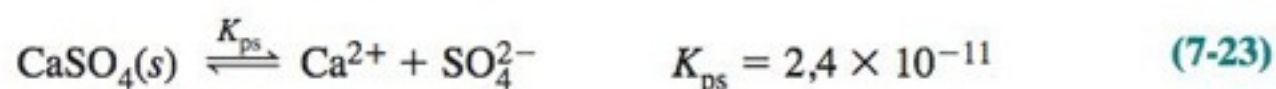
A Equação 7-22 é quadrática com uma variável ($[OH^-]$). Podemos resolvê-la para $[OH^-]$ por métodos algébricos. Nós trabalharemos extensivamente com equações desse tipo no próximo capítulo (ácidos e bases).

Em seguida, examinaremos dois exemplos em detalhe para se chegar a respostas numéricas.

Solubilidade do Sulfato de Cálcio

Nosso objetivo é determinar as concentrações das principais espécies em uma solução saturada de $CaSO_4$.

Etapa 1 Reações apropriadas. Mesmo em um sistema simples como este que estamos considerando, existem várias reações:



Uma boa sugestão prática! Em todos os problemas envolvendo equilíbrio estamos limitados pelo conhecimento do verdadeiro processo químico envolvido. Se não conhecemos todos os processos de equilíbrio relevantes é impossível calcularmos valores corretos da composição.

Nesta etapa você receberá um pouco de ajuda, pois é muito difícil que você consiga interpretar ao mesmo tempo todas as reações presentes.

Etapa 2 Balanço de carga. Igualando as cargas positivas e negativas, temos

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{H}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{OH}^-] \quad (7-28)$$

Etapa 3 Balanço de massa. A Reação 7-23 produz 1 mol de sulfato para cada mol de cálcio. Não importa o que ocorra a esses íons, a concentração total de todas as espécies que contêm sulfato tem que ser igual à concentração total de todas as espécies que contêm cálcio:

$$[\text{Cálcio total}] = [\text{Sulfato total}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaSO}_4(aq)] + [\text{CaOH}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{CaSO}_4(aq)] \quad (7-29)$$

Etapa 4 Expressões das constantes de equilíbrio. Existe uma constante para cada reação química:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]\gamma_{\text{Ca}^{2+}}[\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,4 \times 10^{-5} \quad (7-30)$$

$$K_{\text{par iônico}} = [\text{CaSO}_4(aq)] = 5,0 \times 10^{-3} \quad (7-31)$$

$$K_{\text{ácido}} = \frac{[\text{CaOH}^+]\gamma_{\text{CaOH}^+}[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}}{[\text{Ca}^{2+}]\gamma_{\text{Ca}^{2+}}} = 2,0 \times 10^{-13} \quad (7-32)$$

$$K_{\text{base}} = \frac{[\text{HSO}_4^-]\gamma_{\text{HSO}_4^-}[\text{OH}^-]\gamma_{\text{OH}^-}}{[\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} = 9,8 \times 10^{-13} \quad (7-33)$$

$$K_w = [\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}[\text{OH}^-]\gamma_{\text{OH}^-} = 1,0 \times 10^{-14} \quad (7-34)$$

Levamos em conta os coeficientes de atividade somente na Etapa 4.

Etapa 5 Contagem do número de equações e de incógnitas. Existem sete equações (de 7-28 a 7-34) e sete incógnitas: $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{CaSO}_4(aq)]$, $[\text{CaOH}^+]$, $[\text{HSO}_4^-]$, $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$.

Etapa 6 Resolução. Bem, isto não é fácil! Não conhecemos a força iônica, de modo que não podemos avaliar os coeficientes de atividade. Além disso, por onde começamos quando existem sete incógnitas?

Mesmo quando tudo parece sem solução, existem algumas dicas que nos ajudam a sair dessa situação. A primeira coisa a fazer é observar que as Reações 7-25 e 7-26 têm valores baixos para as constantes de equilíbrio. Assim, elas não são tão importantes se comparadas às Reações 7-23 e 7-24. Quanto aos coeficientes de atividade, podemos começar considerando todos os seus valores como sendo iguais a 1, resolvendo então o sistema para todas as concentrações. A seguir, calculamos a força iônica e determinamos os valores para os coeficientes de atividade. Com estes coeficientes, podemos resolver o problema novamente e encontrar um novo conjunto de concentrações. Repetimos este processo algumas vezes até alcançar uma resposta constante.

Seguindo essa linha de raciocínio, desprezamos as Reações ácido-base 7-25 e 7-26. As reações remanescentes do sulfato de cálcio, Reações 7-23 e 7-24, não são reações com a H_2O . Portanto, em nossa aproximação, a Reação 7-27 é independente do comportamento químico do sulfato de cálcio. A Reação 7-27 produz $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$, cujas concentrações sabemos que são 1×10^{-7} M. Essas concentrações de H^+ e OH^- não são exatamente corretas, pois desprezamos as Reações 7-25 e 7-26, as quais desempenham um papel importante na determinação das $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$.

Com essas aproximações, ficamos apenas com as Reações 7-23 e 7-24. No balanço de carga, Equação 7-28, CaOH^+ e HSO_4^- são desprezados. Também $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, de modo que elas se cancelam. O balanço de carga torna-se $2[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{SO}_4^{2-}]$. No balanço de massa da Equação 7-29, descartamos CaOH^+ e HSO_4^- por termos desprezados as Reações 7-25 e 7-26. O termo $[\text{CaSO}_4(aq)]$ é cancelado, deixando $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$, o mesmo resultado do balanço de carga. Assim, ficamos com três incógnitas ($[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{CaSO}_4(aq)]$) e três equações:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]\gamma_{\text{Ca}^{2+}}[\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,4 \times 10^{-5} \quad (7-30)$$

$$K_{\text{par iônico}} = [\text{CaSO}_4(aq)] = 5,0 \times 10^{-3} \quad (7-31)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] \quad (7-35)$$

Multiplicamos $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{SO}_4^{2-}]$ por 2, pois 1 mol de cada um desses íons tem 2 mols de carga.

O coeficiente de atividade da espécie neutra $\text{CaSO}_4(aq)$ é 1.

A Equação 7-31 nos diz que $[\text{CaSO}_4(aq)] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, de modo que a $[\text{CaSO}_4(aq)]$ é conhecida.

O problema simplificado fica reduzido às Equações 7-30 e 7-35. Encontramos a primeira solução aproximada considerando os coeficientes de atividade como 1:

$$[\text{Ca}^{2+}]_1 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{SO}_4^{2-}]_1 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,4 \times 10^{-5} \quad (7-36)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_1(1)[\text{SO}_4^{2-}]_1(1) = 2,4 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_1(1)[\text{Ca}^{2+}]_1(1) = 2,4 \times 10^{-5} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}]_1 = 4,9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

onde o subscrito 1 significa que estamos na primeira aproximação. Se $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 4,9 \times 10^{-3} \text{ M}$, então a força iônica $\mu = 4(4,9 \times 10^{-3} \text{ M}) = 0,020 \text{ M}$. Interpolando na Tabela 7-1, encontramos os coeficientes de atividade $\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,628$ e $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,606$. Usando estes coeficientes na Equação 7-36 temos a segunda aproximação:

$$[\text{Ca}^{2+}]_2(0,628)[\text{Ca}^{2+}]_2(0,606) = 2,4 \times 10^{-5} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}]_2 = 7,9 \times 10^{-3} \text{ M} \\ \Rightarrow \mu = 0,032 \text{ M}$$

Repetindo este processo várias vezes temos os seguintes resultados:

Iteração	$\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$	$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$	$[\text{Ca}^{2+}] \text{ (M)}$	$\mu \text{ (M)}$
1	1	1	0,004 9	0,020
2	0,628	0,606	0,007 9	0,032
3	0,570	0,542	0,008 8	0,035
4	0,556	0,526	0,009 1	0,036
5	0,551	0,520	0,009 2	0,037
6	0,547	0,515	0,009 2	0,037

A sexta iteração nos dá o mesmo resultado encontrado na quinta, de modo que alcançamos assim um resultado constante.

Com o procedimento adotado, fizemos uma grande simplificação em nosso problema. Agora, precisamos verificar se os resultados são bons. A partir dos valores $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,009 2 \text{ M}$ e $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$, podemos estimar $[\text{CaOH}^+]$ e $[\text{HSO}_4^-]$ para verificar se são desprezíveis ou não. Como estamos procurando por ordem de grandeza, os coeficientes de atividade podem ser ignorados. Da Equação 7-32 temos

$$\frac{[\text{CaOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Ca}^{2+}]} = 2,0 \times 10^{-13} \\ [\text{CaOH}^+] \approx \frac{(2,0 \times 10^{-13})[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{H}^+]} = \frac{(2,0 \times 10^{-13})(0,009 2)}{[1,0 \times 10^{-7}]} = 2 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Da Equação 7-33, podemos estimar

$$[\text{HSO}_4^-] \approx \frac{(9,8 \times 10^{-13})[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]} = \frac{(9,8 \times 10^{-13})(0,009 2)}{[1,0 \times 10^{-7}]} = 9 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Ambas $[\text{CaOH}^+]$ e $[\text{HSO}_4^-]$ são $\sim 10^5$ vezes menores que $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{SO}_4^{2-}]$. Assim, podemos desprezar $[\text{CaOH}^+]$ e $[\text{HSO}_4^-]$ nos balanços de carga e massa.

Nós simplificamos o problema ao ponto de podermos admitir que o pH é próximo a 7,00. Se você precisar de uma resposta mais apurada, a Seção 12-3 fornece um método para determinar o pH por meio de todas as cinco reações químicas (Reações 7-23 a 7-27). O resultado no Problema 12-13 é pH = 7,06.

Os Coeficientes de Atividade São Geralmente Omitidos

Embora seja adequado escrever todas as constantes de equilíbrio em termos de atividades, a complexidade algébrica em manipular os coeficientes de atividade é uma amolação. Na maioria das vezes, omitiremos os coeficientes de atividade a menos que haja necessidade de utilizá-los. O conceito de atividade não será esquecido, pois iremos, ocasionalmente, aplicá-lo em alguns problemas.



Solubilidade do Hidróxido de Magnésio

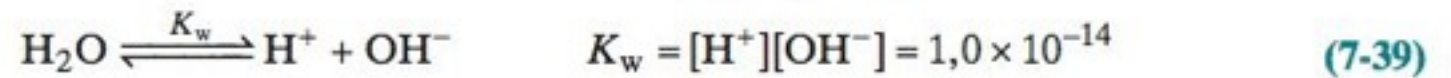
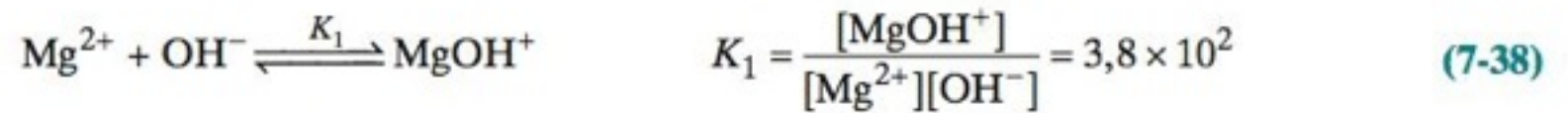
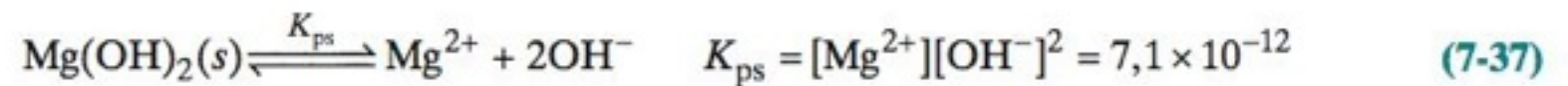
Vamos determinar as concentrações das espécies em uma solução saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a partir do conhecimento da química envolvida. Para simplificar, vamos ignorar os coeficientes e atividade.

Estamos aplicando um método de aproximações sucessivas. Cada ciclo é chamado de iteração.

A concentração total de sulfato dissolvido é

$$= [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{CaSO}_4(aq)] \\ = 0,009 2 + 0,005 0 = 0,014 2 \text{ M}$$

que não está muito distante do valor medido na Figura 6-1. Usando a equação de Debye-Hückel estendida, no lugar da interpolação, o total de sulfato dissolvido é igual a 0,014 7 M.



Etapa 1 As reações pertinentes foram apresentadas anteriormente.

Etapa 2 Balanço de carga:

$$2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgOH}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (7-40)$$

Etapa 3 Balanço de massa. Há um pequeno truque. Da Reação 7-37 podemos dizer que a concentração de todas as espécies contendo OH^- é igual a duas vezes a concentração de todas as espécies envolvendo o magnésio. Contudo, a Reação 7-39 também gera 1 OH^- para cada H^+ . O balanço de massa permite avaliar ambas as fontes de OH^- :

$$\underbrace{[\text{OH}^-] + [\text{MgOH}^+]}_{\text{Espécies contendo } \text{OH}^-} = 2 \underbrace{([\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgOH}^+])}_{\text{Espécies contendo } \text{Mg}^{2+}} + [\text{H}^+] \quad (7-41)$$

Depois de todo este trabalho vemos que a Equação 7-41 é equivalente à Equação 7-40.

Etapa 4 As expressões das constantes de equilíbrio estão nas Equações 7-37 a 7-39.

Etapa 5 Contagem do número de equações e de incógnitas. Existem quatro equações (de 7-37 a 7-40) e quatro incógnitas: $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{MgOH}^+]$, $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$.

Etapa 6 Resolução.

Antes de tornarmos os cálculos mais complexos, podemos fazer uma simplificação. A solução deve estar bastante básica uma vez que ela é originária da dissolução de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Em uma solução básica, $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$, de modo que podemos desprezar $[\text{H}^+]$ no lado esquerdo da Equação 7-40 em comparação com $[\text{OH}^-]$, no lado direito. O balanço de cargas, simplificado, torna-se então

$$2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgOH}^+] = [\text{OH}^-] \quad (7-42)$$

Considerando K_1 na Equação 7-38, podemos escrever $[\text{MgOH}^+] = K_1[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]$. Substituindo esta expressão no lugar de $[\text{MgOH}^+]$ na Equação 7-42, temos

$$2[\text{Mg}^{2+}] + K_1[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]$$

Resolvendo para $[\text{Mg}^{2+}]$, obtemos

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^-]}{2 + K_1[\text{OH}^-]}$$

Substituindo esta expressão no lugar de $[\text{Mg}^{2+}]$ na equação do produto de solubilidade chegamos a uma equação envolvendo uma única variável:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \left(\frac{[\text{OH}^-]}{2 + K_1[\text{OH}^-]} \right) [\text{OH}^-]^2 = \frac{[\text{OH}^-]^3}{2 + K_1[\text{OH}^-]} \quad (7-43)$$

Podemos agora resolver a temida Equação 7-43 para $[\text{OH}^-]$. Justamente quando tudo nos parece difícil, podemos contar com a ajuda de uma planilha eletrônica. Com ela, podemos propor o valor de $[\text{OH}^-]$ até que a Equação 7-43 seja satisfeita. Fazemos isso na Figura 7-7, onde *propomos* um valor para $[\text{OH}^-]$ na célula C4 e avaliamos o lado direito da Equação 7-43 na célula D4. Quando tivermos proposto o valor correto da $[\text{OH}^-]$, o valor da célula D4 é igual ao K_{ps} . O valor correto de $[\text{OH}^-]$ é achado na célula C4 substituindo-se o valor dessa concentração até que a célula D4 mostre o valor desejado de $7,1 \times 10^{-12}$.

Resolvendo Equações no Excel com a Ferramenta Atingir Meta

Um procedimento mais adequado para resolver a Equação 7-43 é usar a ferramenta Atingir Meta do Excel para variar a célula C4 até que a célula D4 se torne igual ao K_{ps} . Antes de usar Atingir Meta no Excel 2007, clique no botão do Microsoft Office no canto superior esquerdo da planilha. Na parte de baixo da janela do Office, clique em Opções do Excel. No lado esquerdo da próxima janela, selecione Fórmulas. Em Opções de

	A	B	C	D
1	Solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$			
2				
3	$K_{ps} =$		$[\text{OH}^-]_{\text{proposto}} =$	$[\text{OH}^-]^3 / (2 + K_1[\text{OH}^-]) =$
4	7,1E-12		0,0002459	7,1000E-12
5	$K_1 =$			
6	3,8E+02		$[\text{Mg}^{2+}] =$	$[\text{MgOH}^+] =$
7			0,0001174	0,0000110
8				
9	$D4 = C4^3 / (2 + A6 \cdot C4)$			
10	$C7 = A4 / C4^2$			
11	$D8 = A6 \cdot C7 \cdot C4$			

Atingir Meta

Definir célula:

D4

Para valor:

7.1E-12

Alternando célula:

C4

OK

Cancelar

FIGURA 7-7 Planilha eletrônica para a resolução da Equação 7-43.

cálculo, fixe Número Máximo de Alterações em $1\text{e-}24$, o que permite ao Excel procurar por diferenças menores do que o valor alvo de $7,1 \times 10^{-12}$. Clique em OK. Retorne à planilha e selecione guia Dados. Em Ferramenta de Dados, clique em Análise de Hipótese e selecione Atingir Meta. Quando a janela à direita da Figura 7-7 aparece, preencha com os dados sublinhados: especifique para a célula D4 o valor 7,1e-12 variando a célula C4. Clique em OK e o Excel varia a célula C4 até que a célula D4 seja igual a $7,1\text{E-}12$. Determinamos $[\text{OH}^-] = 2,459 \times 10^{-4} \text{ M}$. A Figura 7-7 também calcula $[\text{Mg}^{2+}]$ e $[\text{MgOH}^+]$ a partir das Equações 7-37 e 7-38. Os resultados confirmam a aproximação que fizemos no início, $[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 4,1 \times 10^{-11} \text{ M} \ll [\text{OH}^-]$.

Nas versões anteriores do Excel, antes de usar o recurso Atingir Meta, vamos para o menu Ferramentas e selecionamos Opções. Seleciona-se então o item Cálculo e no campo Número Máximo de alterações insere-se o valor $1\text{e-}24$. Retornamos ao menu Ferramentas, selecionamos Atingir Meta, e procedemos como descrito anteriormente.

Termos Importantes

atividade
atmosfera iônica
balanço de carga

balanço de massa
coeficiente de atividade
equação de Debye-Hückel estendida

força iônica
pH

Resumo

A constante de equilíbrio termodinâmica para a reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ é $K = \mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d / (\mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b)$, em que \mathcal{A}_i é a atividade da i -ésima espécie. A atividade é o produto da concentração (c) pelo coeficiente de atividade (γ): $\mathcal{A}_i = c_i \gamma_i$. Para compostos não iônicos e gases, $\gamma_i \approx 1$. Para espécies iônicas, o coeficiente de atividade depende da força iônica, definida como $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$, em que z_i é a carga de um íon. O coeficiente de atividade diminui com o aumento da força iônica, pelo menos para forças iônicas pequenas ($\leq 0,1 \text{ M}$). O grau de dissociação de compostos iônicos aumenta com a força iônica, pois a atmosfera iônica de cada íon diminui a atração entre os íons. Você deve ser capaz de calcular coeficientes de atividade por interpolação na Tabela 7-1. O pH é definido em termos da atividade do H^+ : $\text{pH} = -\log \mathcal{A}_{\text{H}^+} = -\log [\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+}$.

No tratamento sistemático do equilíbrio, escrevemos todas as expressões de equilíbrio apropriadas, assim como os balanços de carga e de massa. O balanço de carga estabelece que a soma de todas as cargas positivas em solução é igual à soma de todas as cargas negativas. O balanço de massa estabelece que a soma do número de mols de todas as formas de um elemento em solução tem que ser igual ao número de mols daquele elemento adicionado à solução. É necessário que o número de equações seja igual ao número de incógnitas (variáveis). Estando certos disso, tentamos então determinar a concentração de cada espécie através de uma resolução direta, ou usando aproximações ou planilhas eletrônicas ou qualquer outro recurso válido dentro das condições de trabalho.

Exercícios

7-A. Admitindo a dissociação completa dos sais, calcule a força iônica de (a) KNO_3 0,2 mM; (b) Cs_2CrO_4 0,2 mM; (c) MgCl_2 0,2 mM mais AlCl_3 0,3 mM.

7-B. Determine a atividade (não o coeficiente de atividade) do íon $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ (tetrapropilamônio) em uma solução contendo $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ 0,005 0 M mais $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 0,005 0 M.

7-C. Usando atividades, determine a $[\text{Ag}^+]$ em uma solução de KSCN 0,060 M saturada com $\text{AgSCN}(s)$.

7-D. Usando atividades, calcule o pH e a concentração de H^+ em uma solução de LiBr 0,050 M a 25°C .

7-E. 40,0 mL de uma solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,040 0 M foram titulados com 60,0 mL de KI 0,100 M, precipitando Hg_2I_2 ($K_{ps} = 4,6 \times 10^{-29}$).

(a) Mostre que são necessários 32,0 mL de solução de KI para alcançar o ponto de equivalência.

(b) Quando 60,0 mL de KI foram adicionados, virtualmente todo o íon Hg_2^{2+} precipitou, juntamente com 3,20 mmols de I^- . Levando-se em conta todos os íons remanescentes em solução, calcule a força iônica da solução quando 60,0 mL de KI foram adicionados.

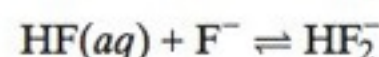
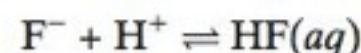
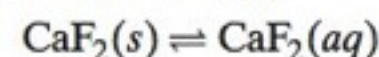
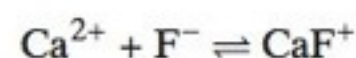
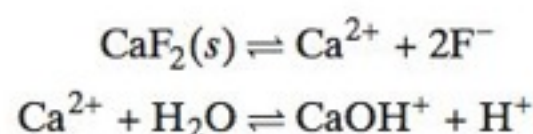
(c) Usando atividades, calcule $\text{pH}_2^{2+} (= -\log \mathcal{A}_{\text{Hg}_2^{2+}})$ para o item (b).

7-F. (a) Escreva o balanço de massa para a solução de CaCl_2 em água se as espécies aquosas são Ca^{2+} e Cl^- .


(b) Escreva o balanço de massa se as espécies forem Ca^{2+} , Cl^- , CaCl^+ e CaOH^+ .

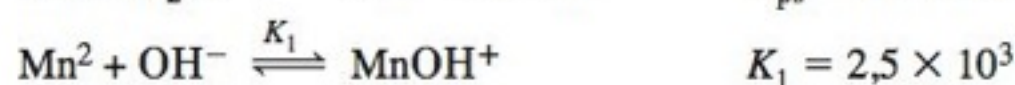
(c) Escreva o balanço de carga para o item (b).

7-G. Escreva o balanço de carga e o balanço de massa para a solução de CaF_2 em água, se as reações são



7-H. Escreva o balanço de carga e o balanço de massa para uma solução aquosa de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ se as espécies aquosas são Ca^{2+} , CaOH^+ , CaPO_4^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4 .

7-I.  (Atenção: problema longo!) Usando atividades, determine as concentrações das principais espécies em uma solução de NaClO_4 0,10 M saturada com $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Considere a força iônica como sendo 0,10 M e admita que os íons MnOH^+ e Mn^{2+} são de mesmo tamanho. Considere somente as seguintes reações:



Problemas

Coefficientes de Atividade

7-1. Explique por que a solubilidade de um composto iônico aumenta com o aumento da força iônica da solução (pelo menos até aproximadamente 0,5 M).

7-2. Que afirmações são verdadeiras? Na faixa de força iônica de 0 a 0,1 M, os coeficientes de atividade diminuem com (a) o aumento da força iônica; (b) o aumento da carga iônica; (c) a diminuição do raio de hidratação.

7-3. Calcule a força iônica das soluções de (a) KOH 0,008 7 M e (b) $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ 0,000 2 M (considerando uma dissociação completa nessas baixas concentrações e que não há a formação de LaOH^{2+} por hidrólise).

7-4. Determine o coeficiente de atividade de cada íon na força iônica indicada:

- | | |
|---|--------------------|
| (a) SO_4^{2-} | ($\mu = 0,01$ M) |
| (b) Sc^{3+} | ($\mu = 0,005$ M) |
| (c) Eu^{3+} | ($\mu = 0,1$ M) |
| (d) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$ | ($\mu = 0,05$ M) |

7-5. Faça a interpolação adequada na Tabela 7-1 para encontrar o coeficiente de atividade do H^+ quando $\mu = 0,030$ M.

7-6. Calcule o coeficiente de atividade do Zn^{2+} quando $\mu = 0,083$ M usando (a) a Equação 7-6; (b) a interpolação linear na Tabela 7-1.

7-7. Calcule o coeficiente de atividade do Al^{3+} quando $\mu = 0,083$ M por interpolação linear na Tabela 7-1.

7-8. A constante de equilíbrio para a dissolução em água de um composto não iônico, como o éter dietílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), pode ser escrita



Em baixa força iônica, $\gamma \approx 1$ para todos os compostos não iônicos. Em força iônica elevada, o éter e a maioria das outras moléculas neutras podem ser retirados da solução aquosa. Ou seja, quando uma concentração alta (geralmente > 1 M) de um

sal como o NaCl é adicionada a uma solução aquosa, as moléculas neutras geralmente tornam-se *menos* solúveis. O coeficiente de atividade $\gamma_{\text{éter}}$, aumenta ou diminui em força iônica elevada?

7-9. Usando coeficientes de atividade, determine $[\text{Hg}_2^{2+}]$ em uma solução de KBr 0,001 00 M saturada com Hg_2Br_2 .

7-10. Usando coeficientes de atividade, determine a concentração de Ba^{2+} em uma solução de $(\text{CH}_3)_4\text{NIO}_3$ 0,100 M saturada com $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.

7-11. Determine o coeficiente de atividade do H^+ em uma solução contendo HCl 0,010 M mais KClO_4 0,040 M. Qual é o pH da solução?

7-12. Usando atividades, calcule o pH de uma solução contendo NaOH 0,010 M mais LiNO_3 0,012 0 M. Qual será o pH se desprezarmos as atividades?

7-13. A equação de Debye-Hückel estendida, Equação 7-6, em função da temperatura é:

$$\log \gamma = \frac{(-1,825 \times 10^6)(\epsilon T)^{-3/2} z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \alpha \sqrt{\mu/(2,00 \sqrt{\epsilon T})}}$$

em que ϵ é a constante dielétrica* (adimensional) da água, T é a temperatura (K), z é a carga do íon de interesse, μ é a força iônica da solução (número de moles/L) e α é o tamanho do íon em picômetros. A dependência de ϵ em relação à temperatura é dada por


$$\epsilon = 79,755e^{(-4,6 \times 10^{-3})(T-293,15)}$$

*A constante dielétrica adimensional ϵ mede a facilidade com que um solvente pode separar íons de cargas opostas. A força de atração (newtons) entre íons de carga q_1 e q_2 (coulombs) separadas pela distância r (metros) é

$$\text{Força} = -(8,988 \times 10^9) \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}$$

Quanto maior o valor de ϵ , menor a atração entre os íons. A água, com $\epsilon \approx 80$, separa muito bem os íons. Apresentamos a seguir alguns valores de ϵ : metanol, 33; etanol, 24; benzeno, 2; vácuo e ar, 1. Compostos iônicos dissolvidos em solventes menos polares do que a água podem existir predominantemente como pares iônicos, não como íons separados.

Calcule o coeficiente de atividade do SO_4^{2-} a $50,00^\circ\text{C}$, quando $\mu = 0,100\text{ M}$. Compare o valor calculado com o da Tabela 7-1.

7-14.  *Equação de Debye-Hückel estendida.* Use a Equação 7-6 para calcular o coeficiente de atividade (γ) em função da força iônica (μ), para os seguintes valores de $\mu = 0,0001; 0,0003; 0,001; 0,003; 0,01; 0,03$ e $0,1\text{ M}$.

(a) Para uma carga iônica de ± 1 e um tamanho de $\alpha = 400\text{ pm}$, faça uma tabela de $\gamma (= 10^{(\log \gamma)})$ para cada valor de μ .

(b) Repita o procedimento para as cargas iônicas de $\pm 2, \pm 3$ e ± 4 .

(c) Represente graficamente γ contra $\log \mu$. O gráfico deverá ser semelhante ao da Figura 7-4.

7-15. *Coeficiente de Atividade de uma Molécula Neutra.* Empregamos a aproximação de que o coeficiente de atividade (γ) de moléculas neutras é 1,00. Uma relação mais exata é representada pela expressão $\log \gamma = k\mu$, em que μ é a força iônica e $k \approx 0,11$ para NH_3 e CO_2 , e $k \approx 0,2$ para moléculas orgânicas. Considerando os coeficientes de atividade para HA , A^- e H^+ , preveja o valor do quociente visto a seguir para o ácido benzoico ($\text{HA} \equiv \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$). O quociente observado é $0,63 \pm 0,03$.¹²

$$\text{Quociente de concentração} = \frac{\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} (\text{em } \mu = 0)}{\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} (\text{em } \mu = 0,1\text{ M})}$$

Tratamento Sistemático do Equilíbrio

7-16. Estabeleça o significado das equações de balanço de carga e de balanço de massa.

7-17. Por que os coeficientes de atividade são excluídos dos balanços de massa e de carga?

7-18. Escreva o balanço de carga para uma solução contendo H^+ , OH^- , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$, $\text{Ca}(\text{OH})^+$, K^+ e ClO_4^- .

7-19. Escreva o balanço de carga para uma solução de H_2SO_4 em água, se o H_2SO_4 se ioniza em HSO_4^- e SO_4^{2-} .

7-20. Escreva o balanço de carga para uma solução aquosa de ácido arsênico, H_3AsO_4 , na qual o ácido pode se dissociar em H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} e AsO_4^{3-} . Veja a estrutura do ácido arsênico no Apêndice G e escreva a estrutura do íon HAsO_4^{2-} .

7-21. (a) Escreva o balanço de carga e o balanço de massa para uma solução obtida dissolvendo-se MgBr_2 para dar Mg^{2+} , Br^- , MgBr^+ e MgOH^+ .

(b) Modifique o balanço de massa considerando que a solução foi feita por dissolução de $0,2\text{ mol}$ de MgBr_2 em 1 L .

7-22. O que poderia ocorrer se o balanço de carga não existisse em solução. A força entre duas cargas q_1 e q_2 foi dada no rodapé do Problema 7-13. Qual é a força entre dois béqueres separados por $1,5\text{ m}$, se um béquer contém 250 mL de uma solução com $1,0 \times 10^{-6}\text{ M}$ de carga negativa em excesso e o outro possui 250 mL de uma solução com $1,0 \times 10^{-6}\text{ M}$ de carga positiva em excesso? Observe que existem $9,648 \times 10^4$ coulombs por mol de carga. Converta a força de N para libra com o fator $0,2248$ libra/N. Será que dois elefantes conseguem manter os béqueres separados?


7-23. Para uma solução aquosa de acetato de sódio $0,1\text{ M}$, Na^+ CH_3CO_2^- , um balanço de massa é simplesmente $[\text{Na}^+] = 0,1\text{ M}$. Escreva o balanço de massa envolvendo o íon acetato.

7-24. Considere a dissolução do composto X_2Y_3 , que produz X_2Y_2^+ , X_2Y^{4+} , $\text{X}_2\text{Y}_3(\text{aq})$ e Y^{2-} . Use o balanço de massa para determinar a expressão para $[\text{Y}^{2-}]$ em termos das outras concentrações. Simplifique a sua resposta o máximo possível.

7-25. Escreva o balanço de massa para uma solução de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ se as espécies presentes são Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^{++}$, FeSO_4^+ , SO_4^{2-} e HSO_4^- .

7-26. (a) Seguindo o exemplo da amônia na Seção 7-5, escreva as equações necessárias para encontrar a solubilidade do acetato de sódio $0,01\text{ M}$, que deve ser abreviado como Na^+A^- . Inclua os coeficientes de atividade quando for apropriado.

(b) Desprezando os coeficientes de atividade, e denominando F como a concentração formal, seguindo o exemplo da amônia, reduza o sistema de equações a uma única equação contendo $[\text{H}^+]$ como a única incógnita. Não tente simplificar a equação.

(c)  Use o recurso Atingir Meta no Excel para resolver a equação para $[\text{H}^+]$. Use o valor $K_b = 5,7 \times 10^{-10}$. Antes de usar Atingir Meta no Excel 2007, dê um clique no botão do Microsoft Office, depois Opções do Excel e selecione Fórmulas. Na opção Cálculo, fixe Número máximo de alterações em $1\text{e}14$. Nas versões anteriores do Excel, vá para Ferramentas e Opções. Selecione a opção Cálculo e fixe Número máximo de alterações em $1\text{e}14$. A partir do valor de $[\text{H}^+]$, determine $[\text{OH}^-]$, $[\text{A}^-]$ e $[\text{HA}]$.

7-27. (a) Seguindo o exemplo do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na Seção 7-5, escreva as equações necessárias para encontrar a solubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Inclua os coeficientes de atividade quando for apropriado. Constantes de equilíbrio são encontradas nos Apêndices F e I.

(b) Desprezando os coeficientes de atividade calcule as concentrações de todas as espécies e a solubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em g/L.

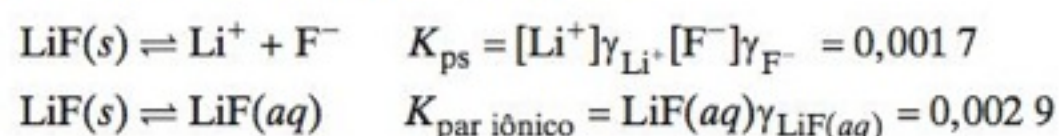
7-28. No Apêndice J, encontre a constante de equilíbrio para a reação de *emparelhamento de íons*: $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4(\text{aq})$.

(a) Use o tratamento sistemático do equilíbrio para encontrar $[\text{Zn}^{2+}]$ em uma solução de ZnSO_4 $0,010\text{ F}$. Despreze os coeficientes de atividade e quaisquer outras reações.


(b) Use a resposta do item (a) para calcular a força iônica e os coeficientes de atividade do Zn^{2+} e do SO_4^{2-} . Repita o cálculo usando os coeficientes de atividade. Repita o cálculo mais duas vezes para encontrar uma boa estimativa da $[\text{Zn}^{2+}]$. Qual a porcentagem de íons que se encontra emparelhada? Qual é a força iônica da solução?

(c) Duas reações importantes que não foram consideradas são a hidrólise ácida do Zn^{2+} e a hidrólise básica do SO_4^{2-} . Escreva essas duas reações e encontre suas constantes de equilíbrio nos Apêndices I e G.

7-29. *Determinação da solubilidade por iteração.* Use o tratamento sistemático do equilíbrio para determinar as concentrações das principais espécies em uma solução aquosa saturada de LiF. Considere as seguintes reações:



(a) Inicialmente, faça a força iônica igual a 0 (zero) e determine todas as concentrações. Calcule então a força iônica e os coeficientes de atividade e determine as novas concentrações. Obtenha a solução correta fazendo várias iterações.

(b)  No tratamento sistemático, você observará que o cálculo é simplificado para $[\text{Li}^+] = [\text{F}^-] = \sqrt{K_{\text{ps}}(\gamma_{\text{Li}^+}\gamma_{\text{F}^-})}$. Tra-

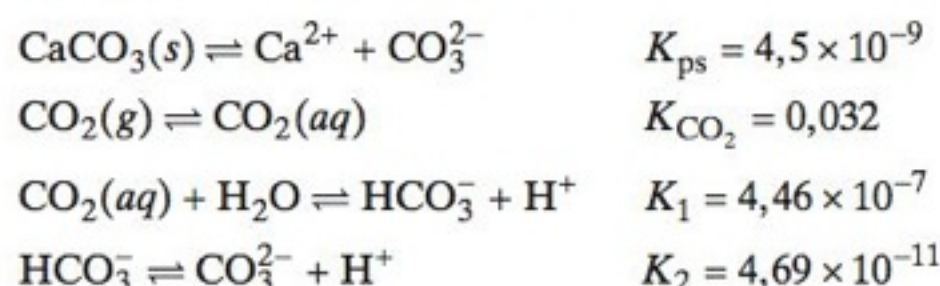
balhe com a planilha eletrônica vista a seguir, na qual a força iônica na célula B4 é inicialmente igual a 0 (zero). Os coeficientes de atividade, nas células B6 e B8, são provenientes da equação de Debye-Hückel estendida. A célula B10 calcula $[Li^+] = [F^-] = \sqrt{K_{ps}(\gamma_{Li^+}\gamma_{F^-})}$. Utilizando 0 (zero) na célula B4, a planilha eletrônica deve calcular 1 nas células B6 e B8 e $[Li^+] = [F^-] = 0,041\ 23\ M$ na célula B10.

	A	B	C
1	Planilha eletrônica para o cálculo iterativo da solubilidade do LiF		
2			
3	Tamanho (pm) do Li^+ =	Força Iônica =	
4	600	0,00000	
5	Tamanho (pm) do F^- =	Coeficiente de atividade do Li^+ =	
6	350	1	
7	K_{ps} =	Coeficiente de atividade do F^- =	
8	0,0017	1	
9		$[Li^+] = [F^-] =$	
10		0,04123	
11			
12	B6 = $10^{(-0,51)*RAIZ(B4)/(1+A4*RAIZ(B4)/305)}$		
13	B8 = $10^{(-0,51)*RAIZ(B4)/(1+A6*RAIZ(B4)/305)}$		
14	B10 = $RAIZ(A8/(B6*B8))$		

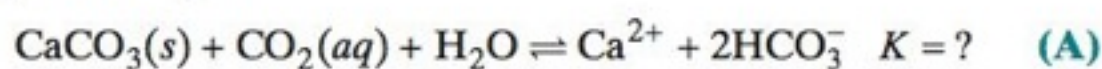
Como a força iônica de um eletrólito 1:1 é igual à concentração, copie o valor de 0,041 23 da célula B10 para a célula B4. (Para transferir um valor numérico, em vez de uma fórmula, copie a célula B10 e depois marque a célula B4. No Excel 2007, vá para a guia INÍCIO, Selecione Colar e então dê um clique em Colar Valores. O valor numérico de B10 será copiado na célula B4. Nas versões anteriores do Excel, vá para o menu Editar, selecione Colar especial e em seguida escolha o Valor.) Este procedimento fornecerá novos valores para os coeficientes de atividade nas células B6 e B8 e uma nova concentração na célula B10. Copie a nova concentração da célula B10 na célula B4 e repita esse procedimento quantas vezes for necessário até obter uma resposta constante.

(c) *Uso de referência circular no Excel.* Na planilha eletrônica preparada no item anterior, entre com o valor 0 na célula B4. O valor 0,041 23 é calculado na célula B10. O ideal seria escrever “=B10” na célula B4 de tal modo que o valor de B10 seria copiado para B4. O Excel não aceita essa sequência de comandos e dá a mensagem “Erro de referência circular”, porque a célula B10 depende de B4 e a célula B4 depende de B10. Para vencer este problema, no Excel 2007, clique no botão do Microsoft Office na parte superior esquerda da planilha. Clique em Opções do Excel na parte de baixo da janela. Selecione Fórmulas. Em Opções de Cálculo, escolha Habilitar cálculo iterativo e fixe Número máximo de alterações em 0,000 01. Clique em OK, e o Excel simplesmente realiza os cálculos iterativos entre as células B10 e B4 até que os dois valores concordem dentro de 0,000 01. Nas versões anteriores do Excel, vá ao menu Ferramentas e escolha Opções. Selecione a aba Cálculo e escolha a opção Iteração. Faça o valor do campo Número máximo de alterações igual a 0,000 01.

7-30. Equilíbrio heterogêneo e solubilidade da calcita. Se a água de rio no Boxe 7-2 é saturada com calcita ($CaCO_3$), a $[Ca^{2+}]$ é governada pelo seguinte equilíbrio:



(a) A partir destas reações, encontre a constante de equilíbrio para a reação

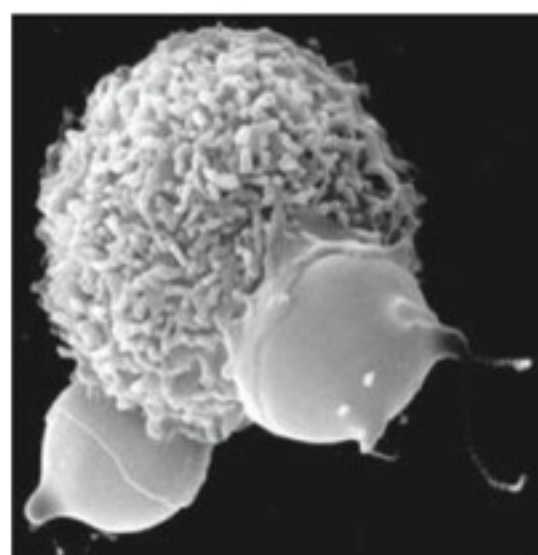


(b) O balanço de massa para a reação A é $[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$. Determine $[Ca^{2+}]$ (em mol/L e em mg/L) em equilíbrio com o CO_2 atmosférico se $P_{CO_2} = 3,8 \times 10^{-4}$ bar. Localize este ponto na reta do Boxe 7-2.

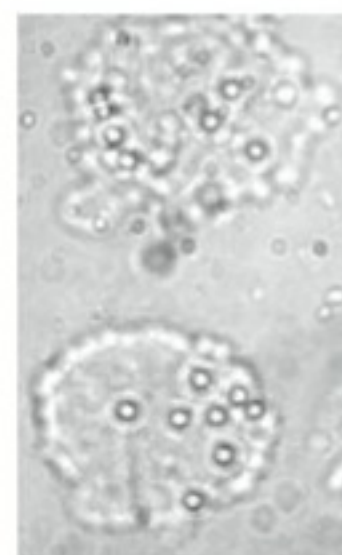
(c) A concentração de Ca^{2+} no rio Don é de 80 mg/L. Qual o valor efetivo de P_{CO_2} que se encontra em equilíbrio com esta concentração do íon Ca^{2+} ? Como pode este rio apresentar uma concentração tão alta de CO_2 ?

MEDINDO O pH DENTRO DE COMPARTIMENTOS CELULARES

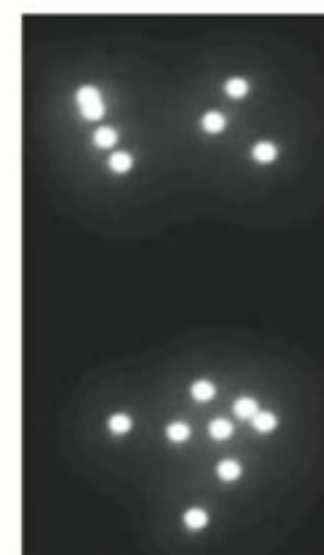
(a) Um macrófago de rato ingere duas células sanguíneas vermelhas estranhas no momento do início da fagocitose. [De J. P. Revel, in B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts e J. D. Watson, *Molecular Biology of the Cell*, 2nd ed. (New York: Garland Publishing, 1989).] (b) Dois macrófagos contendo membranas fluorescentes de 1,6 μm de diâmetro. (c) Imagem da fluorescência da figura b. [De K. P. McNamara, T. Nguyen, G. Dumitrascu, J. Ji, N. Rosenzweig e Z. Rosenzweig, "Synthesis, Characterization, and Application of Fluorescence Sensing Lipobeads for Intracellular pH Measurements", *Anal. Chem.* 2001, 73, 3240.]



(a)



(b)

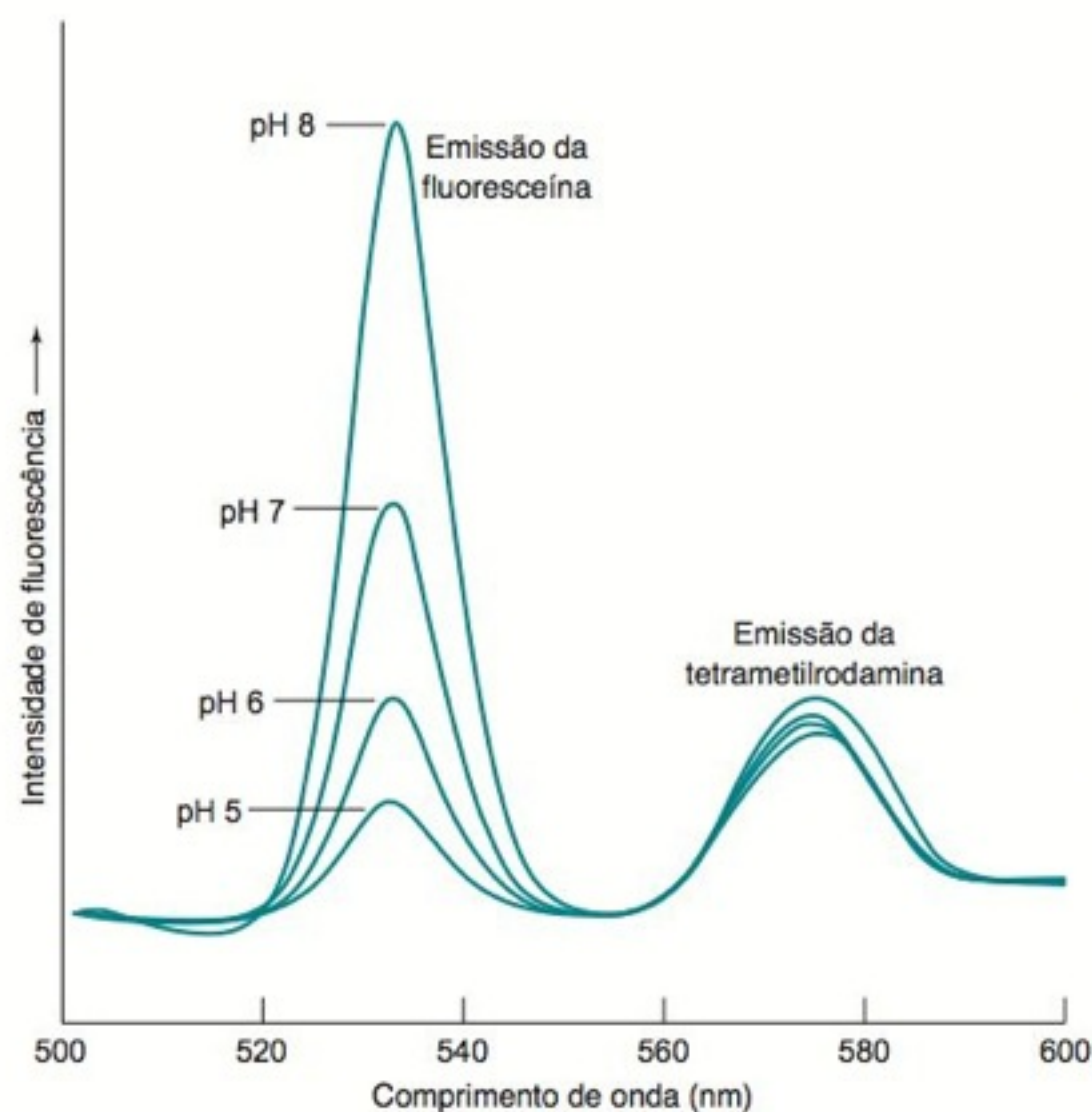


(c)

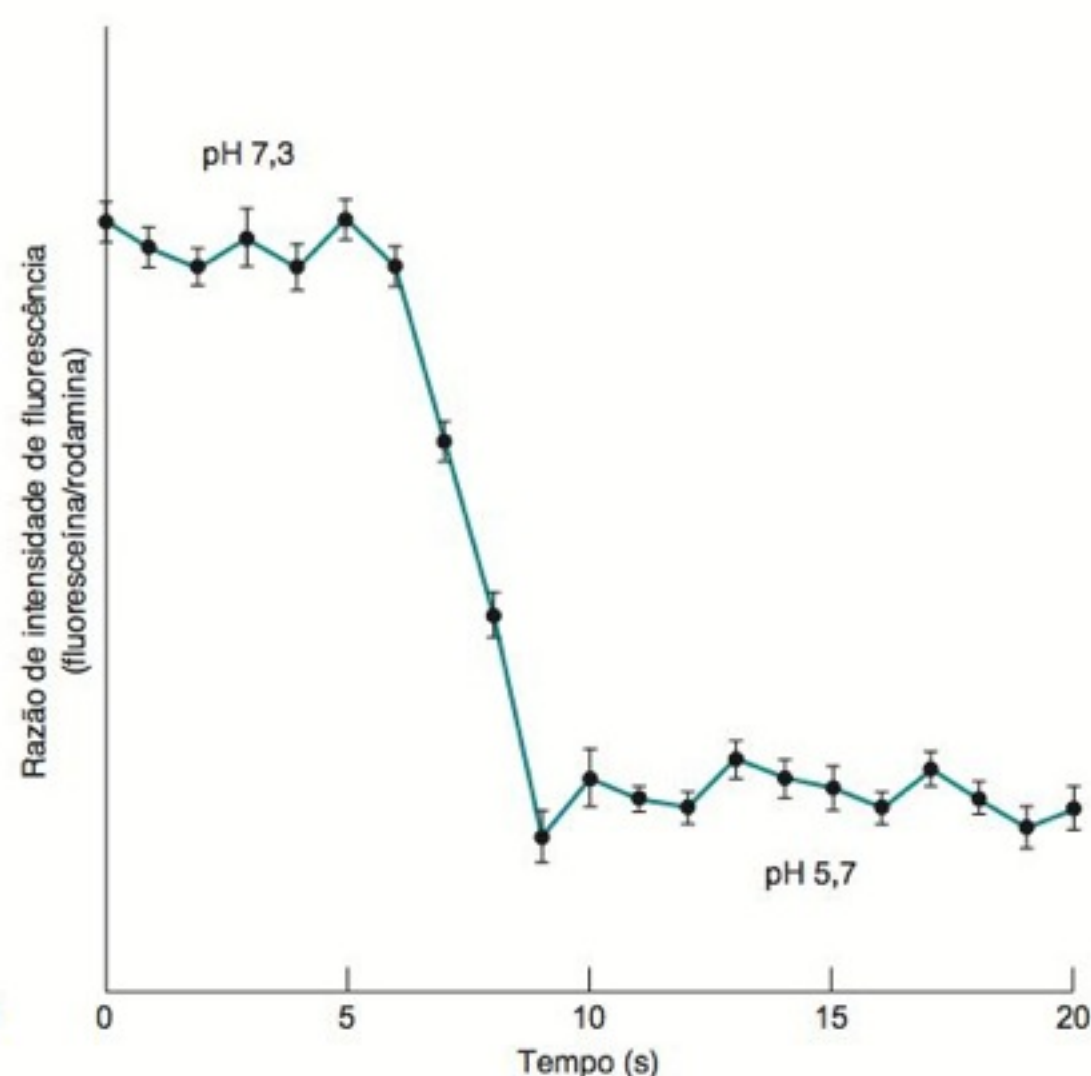
Macrófagos são células sanguíneas brancas que combatem infecções pela ingestão e digestão de células estranhas – um processo denominado *fagocitose*. O compartimento contendo a célula estranha ingerida se une a organelas chamadas *lisossomas*, que contêm enzimas digestivas, mais ativas em meio ácido. A baixa atividade enzimática em pH acima de 7 protege a célula das enzimas que escapam para o meio intracelular.

Uma maneira de medir o pH no interior do compartimento contendo a partícula ingerida e as enzimas digestivas é a associação de macrófagos com pequenas esferas de poliestireno recobertas com uma membrana lipídica na qual corantes fluorescentes (emissores de luz) estão covalentemente ligados. A figura d mostra que a intensidade de fluorescência do corante fluoresceína depende do pH, mas a fluorescência da tetrametilrodamina, não. A razão de emissão dos corantes é uma medida de pH. A figura e mostra que a razão da intensidade de fluorescência muda em 3 s no momento da ingestão do suporte, e o pH no entorno do suporte cai de 7,3 para 5,7 a fim de permitir o início da digestão.

(d) Espectros de fluorescência de membranas lipídicas em soluções com pH entre 5 e 8. (e) O pH muda durante a fagocitose de um único suporte por um macrófago. [De McNamara et al., *ibid.*]



(d)

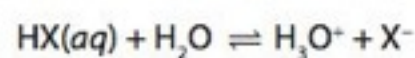


(e)

Ácidos e bases são substâncias essenciais em praticamente todas as aplicações da química, inclusive para o uso adequado dos métodos analíticos, como, por exemplo, a cromatografia e a eletroforese. Sem uma compreensão detalhada do comportamento dos ácidos e das bases, seria difícil caracterizar, por exemplo, a purificação de proteínas ou a erosão das rochas. Neste capítulo, abordaremos os equilíbrios ácido-base e os sistemas tampão. O Capítulo 9 trata de sistemas polipróticos envolvendo dois ou mais prótons ácidos. Praticamente todas as macromoléculas de interesse biológico são polipróticas. O Capítulo 10 descreve as titulações ácido-base. Agora é o momento para rever os conceitos fundamentais sobre ácidos e bases, que foram discutidos nas Seções 6-5 a 6-7.

A Tabela 6-2 apresenta uma lista de ácidos e bases fortes, que devem ser memorizados.

Constantes de equilíbrio para a reação¹

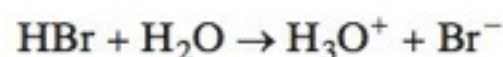


HCl	$K_a = 10^{3,9}$
HBr	$K_a = 10^{5,8}$
HI	$K_a = 10^{10,4}$
HNO ₃	$K_a = 10^{1,4}$

A dissociação do HNO₃ é discutida no Boxe 8-1.

8-1 Ácidos e Bases Fortes

O que pode ser mais simples do que calcular o pH de uma solução de HBr 0,10 M? O HBr é um **ácido forte**, de modo que a reação

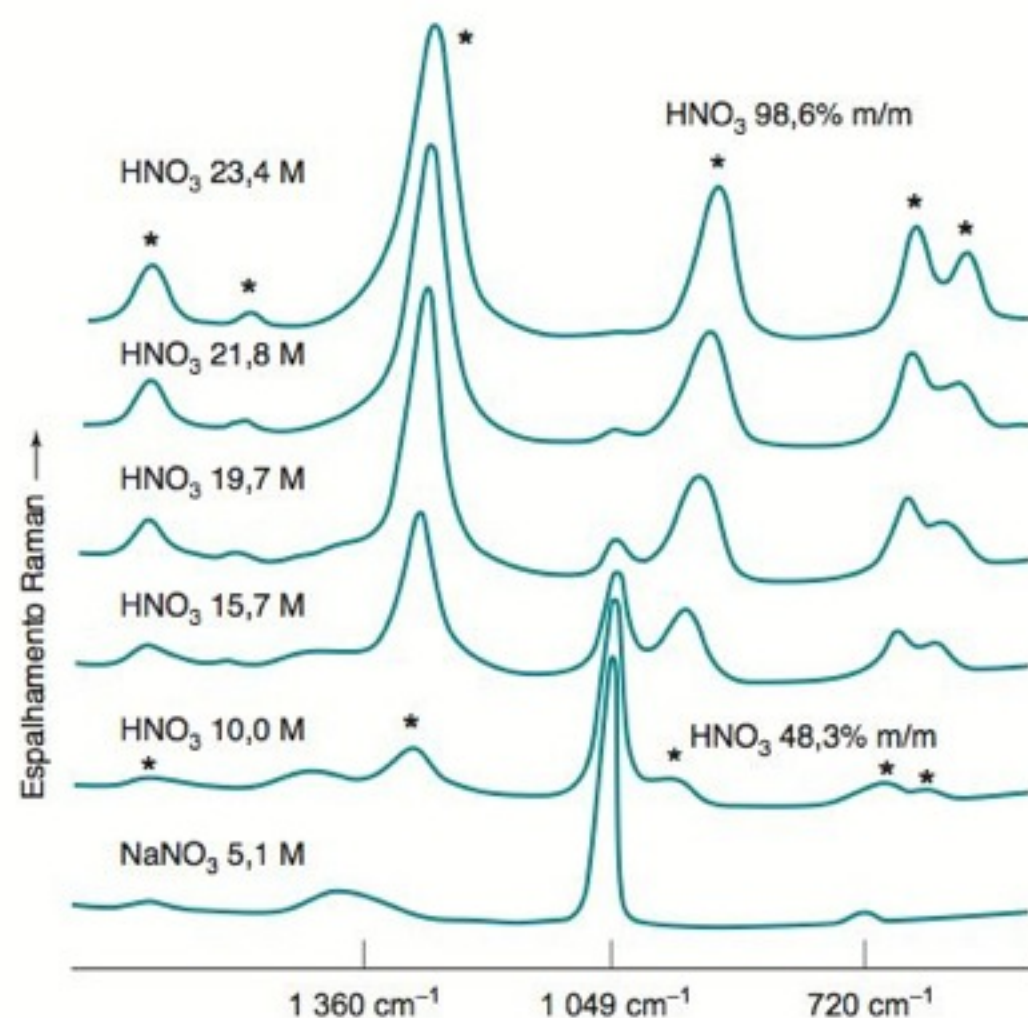


ocorre de forma completa, e a concentração de H₃O⁺ é 0,10 M. Normalmente, vamos escrever H⁺ em vez de H₃O⁺. Dessa maneira,

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(0,10) = 1,00$$

BOXE 8-1 O HNO₃ Concentrado Está Apenas Ligeiramente Dissociado²

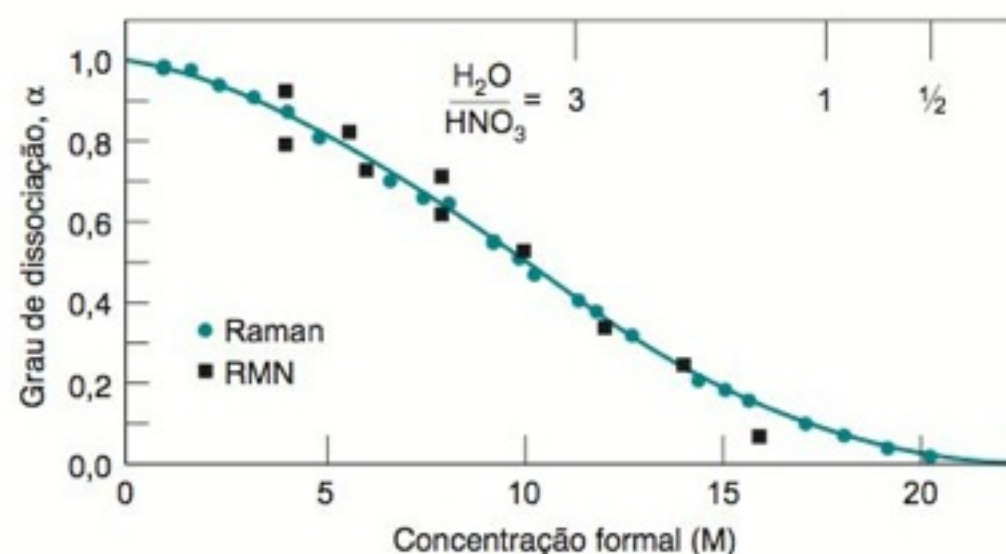
Os ácidos fortes em soluções diluídas estão quase que totalmente dissociados. Com o aumento da concentração do ácido, diminui o grau de dissociação. A figura a seguir mostra um *espectro Raman* de soluções de ácido nítrico em ordem crescente de concentração. O espectro mede o espalhamento da luz cuja energia corresponde às energias vibracionais das moléculas. O pico em 1 049 cm⁻¹ no espectro da solução de NaNO₃ 5,1 M é característico do íon NO₃⁻ livre.



Espectro Raman de soluções aquosas de HNO₃ a 25°C. Os sinais em 1 360, 1 049 e 720 cm⁻¹ são devidos ao ânion NO₃⁻. Os sinais assinalados com asteriscos correspondem ao HNO₃ não dissociado. A unidade do número de onda, cm⁻¹, equivale a 1/comprimento de onda.

Uma solução de HNO₃ 10,0 M apresenta um forte sinal em 1 049 cm⁻¹, decorrente do ânion livre NO₃⁻ proveniente do ácido dissociado. As bandas assinaladas com asterisco correspondem ao HNO₃ *não dissociado*. Com o aumento da concentração, o sinal em 1 049 cm⁻¹ tende a desaparecer e os sinais atribuídos ao HNO₃ não dissociado aumentam de intensidade. O gráfico visto a seguir mostra o grau de dissociação do HNO₃ obtido a partir de medidas espectroscópicas. É importante ter em mente que na solução de HNO₃ 20 M existem bem menos moléculas de H₂O que moléculas de HNO₃. A dissociação diminui porque não há moléculas de solvente suficientes para estabilizar os íons livres.

Estudos teóricos indicam que o HNO₃ diluído em uma *interface* água-ar também é um ácido fraco porque não existem moléculas de H₂O suficientes para solvatar os íons livres.³ Esta descoberta tem implicações para a química atmosférica na superfície das gotículas microscópicas na nuvens.



Temperatura (°C)	Constante de dissociação do ácido (K _a)
0	46,8
25	26,8
50	14,9

EXEMPLO Coeficiente de Atividade em um Cálculo de Ácido Forte

Calcule o pH de uma solução de HBr 0,10 M, utilizando os coeficientes de atividade.

Solução A força iônica do HBr 0,10 M é $\mu = 0,10$ M, sendo o coeficiente de atividade do H^+ igual a 0,83 (Tabela 7-1). Lembre-se de que o pH é $-\log \mathcal{A}_{H^+}$, e não $-\log[H^+]$:

$$pH = -\log[H^+]\gamma_{H^+} = -\log(0,10)(0,83) = 1,08$$

Teste a Você Mesmo Calcule o pH de uma solução de HBr 0,010 M em KBr 0,090 M. (Resposta: 2,08)

Agora, que foi lembrado dos coeficientes de atividade, você pode respirar aliviado porque iremos desprezar os coeficientes de atividade a não ser que haja algo específico a ser feito com eles.

Como calcularemos o pH de uma solução de KOH 0,10 M? O KOH é uma **base forte** (ele está completamente dissociado), logo $[OH^-] = 0,10$ M. Utilizando $K_w = [H^+][OH^-]$, escrevemos

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,10} = 1,0 \times 10^{-13} \text{ M}$$
$$pH = -\log[H^+] = 13,00$$

A partir da $[OH^-]$, você sempre pode determinar a $[H^+]$:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Determinar o pH em outras concentrações de KOH é também um problema bastante simples:

$[OH^-]$ (M)	$[H^+]$ (M)	pH
$10^{-3,00}$	$10^{-11,00}$	11,00
$10^{-4,00}$	$10^{-10,00}$	10,00
$10^{-5,00}$	$10^{-9,00}$	9,00

Uma relação muito útil é

Relação entre pH e pOH:

$$pH + pOH = -\log K_w = 14,00 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

(8-1)

A Tabela 6-1 apresenta os valores de K_w em diferentes temperaturas.

O Dilema

Até agora, tudo parece bem simples. Entretanto, podemos perguntar: “Qual é o pH de uma solução de KOH $1,0 \times 10^{-8}$ M?” Aplicando o nosso raciocínio usual, calculamos

$$[H^+] = K_w / (1,0 \times 10^{-8}) = 1,0 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow pH = 6,00$$

Entretanto, como a base KOH pode produzir uma solução ácida ($pH < 7$)? Isso é impossível.

Quando adicionamos uma base à água, não podemos *diminuir* o pH. (Valores menores de pH são mais *ácidos*.) Algo deve estar errado.

A Solução do Problema

Obviamente, existe alguma coisa errada com o nosso cálculo. Na realidade, não consideramos a contribuição dos íons OH^- provenientes da dissociação da água. Na água pura, $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-7}$ M, que é maior que a quantidade de KOH adicionada à solução. Para resolver esse problema, recorreremos ao tratamento sistemático do equilíbrio.

Etapa 1 *Reações pertinentes.* A única existente é $H_2O \xrightleftharpoons{K_w} H^+ + OH^-$

Etapa 2 *Balanço de carga.* As espécies presentes em solução são K^+ , OH^- e H^+ , de modo que

$$[K^+] + [H^+] = [OH^-] \quad (8-2)$$

Etapa 3 *Balanço de massa.* Todo o íon K^+ provém do KOH, de modo que $[K^+] = 1,0 \times 10^{-8}$ M.

Etapa 4 *Expressão da constante de equilíbrio.* $K_w = [H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$.

Etapa 5 *Contagem.* Existem três equações e três incógnitas ($[H^+]$, $[OH^-]$, $[K^+]$); assim, temos informação suficiente para resolver o problema.

Etapa 6 *Solução.* Como desejamos saber o pH, consideramos $[H^+] = x$. Substituindo $[K^+] = 1,0 \times 10^{-8}$ M na Eq. 8-2, obtemos

$$[OH^-] = [K^+] + [H^+] = 1,0 \times 10^{-8} + x$$

A substituição de $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-8} + x$ na expressão da constante de equilíbrio K_w possibilita a resolução do problema:

Se estivéssemos empregando atividades, a etapa 4 seria o único ponto em que os coeficientes de atividade apareceriam.

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Conserve todos os algarismos na calculadora, porque, às vezes, o valor de b^2 é praticamente igual ao de $4ac$. Se você arredondar antes de calcular $b^2 - 4ac$, sua resposta pode estar completamente errada.

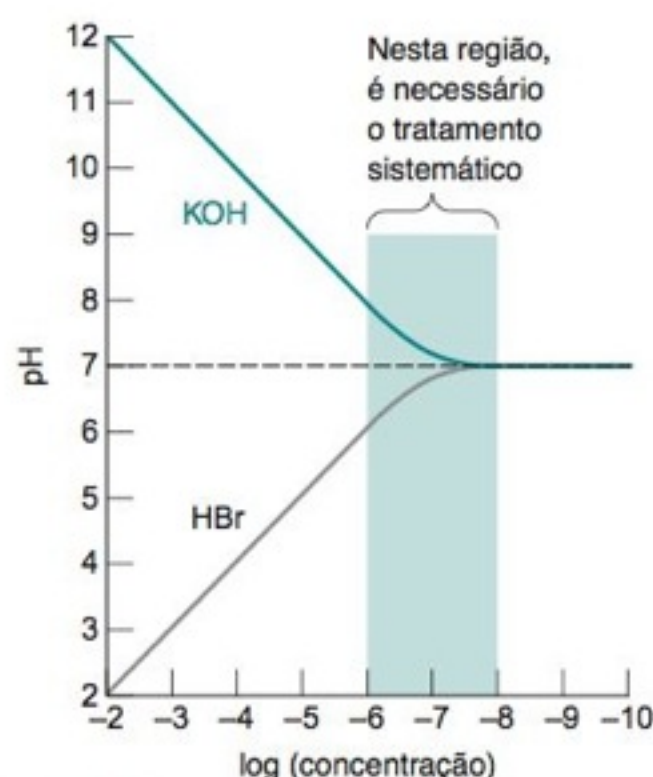


FIGURA 8-1 pH calculado como função da concentração de um ácido forte ou de uma base forte dissolvido em água.

Qualquer ácido ou base dificulta a ionização da água conforme previsto pelo princípio de Le Châtelier.

Questão Quais concentrações de H^+ e OH^- são produzidas pela dissociação da água em uma solução de NaOH 0,01 M?

Naturalmente, você sabe que o valor de K_a deve ser expresso realmente em termos de atividades e não de concentrações:

$$K_a = \mathcal{A}_{H^+} \mathcal{A}_{A^-} / \mathcal{A}_{HA}$$

Hidrólise refere-se a uma reação com a água.

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

$$(x)(1,0 \times 10^{-8} + x) = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$x^2 + (1,0 \times 10^{-8})x - (1,0 \times 10^{-14}) = 0$$

$$x = \frac{-1,0 \times 10^{-8} \pm \sqrt{(1,0 \times 10^{-8})^2 - 4(-1,0 \times 10^{-14})}}{2(1)}$$

$$= 9,6 \times 10^{-8} \text{ M ou } -1,1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Desprezando-se a concentração negativa, concluímos que

$$[H^+] = 9,6 \times 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log[H^+] = 7,02$$

Esse valor de pH é bastante razoável, pois uma solução de KOH 10^{-8} M deve ser ligeiramente básica.

A Figura 8-1 mostra os valores de pH, calculados para concentrações diferentes de uma base forte ou de um ácido forte, dissolvidos em água. Existem três regiões distintas:

1. Quando a concentração é “alta” ($\geq 10^{-6}$ M), o pH é calculado considerando-se apenas o H^+ ou OH^- adicionado. Isto é, o pH de uma solução de KOH $10^{-5,00}$ M é 9,00.
2. Quando a concentração é “baixa” ($\leq 10^{-8}$ M), o pH é 7,00. Não adicionamos ácido ou base suficiente para afetar significativamente o pH da própria água.
3. Em concentrações intermediárias de 10^{-6} a 10^{-8} M, os efeitos da dissociação da água e do ácido, ou da base, adicionado são equivalentes. Somente nesta região é necessário fazer um cálculo de equilíbrio sistemático.

A região 1 é o único caso prático. A menos que você consiga proteger uma solução de KOH 10^{-7} M do contato com o ar, o pH da solução será controlado pelo CO_2 dissolvido, e não pelo KOH.

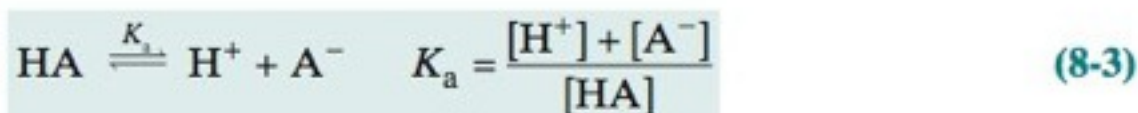
A Água Quase Nunca Produz $H^+ 10^{-7}$ M e $OH^- 10^{-7}$ M

Um erro comum é considerar que a dissociação da água sempre produz concentrações de $H^+ 10^{-7}$ M e de $OH^- 10^{-7}$ M. Este critério é verdadeiro *apenas* para a água pura, sem a adição de ácido ou base. Em uma solução de HBr 10^{-4} M, por exemplo, o pH é 4. A concentração de OH^- é $[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-10}$ M. Mas a única fonte de $[OH^-]$ é a dissociação da água. Se a água produz somente $OH^- 10^{-10}$ M, ela também tem que produzir apenas $H^+ 10^{-10}$ M, pois existe uma relação de um H^+ para cada OH^- produzido. Em uma solução de HBr 10^{-4} M, a dissociação da água produz somente $OH^- 10^{-10}$ M e $H^+ 10^{-10}$ M.

8-2 Ácidos e Bases Fracos

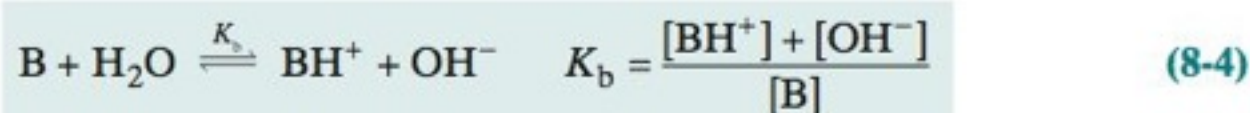
Inicialmente, vamos rever o conceito de **constante de dissociação do ácido**, K_a , para o ácido HA:

Equilíbrio de ácido fraco:



Um **ácido fraco** é aquele que não se encontra completamente dissociado, ou seja, a Reação 8-3 não se completa. Para uma base, B, a **constante de hidrólise da base**, K_b , é definida pela reação

Equilíbrio de base fraca:



Uma **base fraca** é aquela para a qual a Reação 8-4 não se completa.

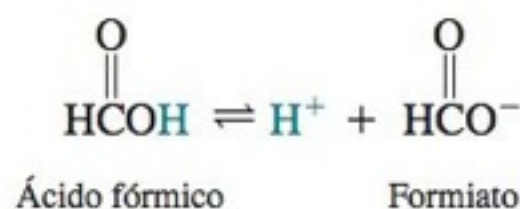
O **pK** é o negativo do logaritmo de uma constante de equilíbrio:

$$pK_w = -\log K_w$$

$$pK_a = -\log K_a$$

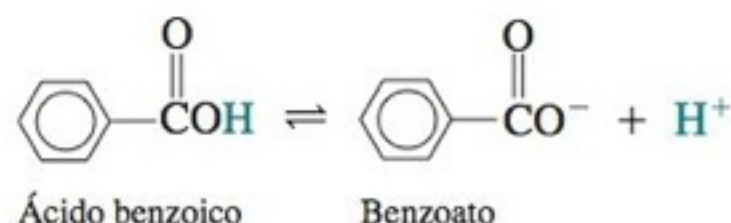
$$pK_b = -\log K_b$$

Quando o valor de K aumenta o pK decresce, e vice-versa. Comparando os ácidos fórmico e benzoico vemos que o ácido fórmico é mais forte, com uma K_a maior e um pK_a menor do que o ácido benzoico.



$$K_a = 1,80 \times 10^{-4}$$

$$\text{p}K_a = 3,744$$



$$K_a = 6,28 \times 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a = 4,202$$

Quando o K_a aumenta, o $\text{p}K_a$ diminui. Quanto menor for o $\text{p}K_a$, mais forte será o ácido.

O ácido HA e sua base correspondente, A^- , são denominados **par conjugado ácido-base** porque estão relacionados entre si pelo ganho ou pela perda de um próton. De maneira semelhante, B e BH^+ são um par conjugado. Uma relação importante entre K_a e K_b para um par conjugado ácido-base é

Se HA e A^- formam um *par conjugado ácido-base*, B e BH^+ também serão conjugados.

Relação entre K_a e K_b ,
para um par conjugado:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (8-5)$$

O Fraco É Conjugado com um Fraco

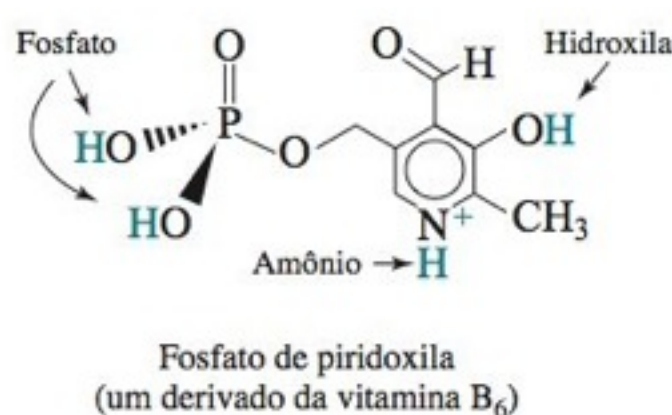
A base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca. O ácido conjugado de uma base fraca é um ácido fraco. Considere um ácido fraco, HA, com $K_a = 10^{-4}$. A base conjugada, A^- , possui $K_b = K_w/K_a = 10^{-10}$, ou seja, se HA é um ácido fraco, A^- é uma base fraca. Se o valor de K_a for 10^{-5} , o valor de K_b deve ser 10^{-9} . Quando HA se torna um ácido mais fraco, A^- torna-se uma base mais forte (mas nunca uma base forte). Inversamente, quanto maior for a força ácida de HA, menor será a força básica de A^- . Entretanto, se A^- ou HA é fraco, então o seu conjugado também será. Se o ácido HA é forte (como o HCl), sua base conjugada (Cl^-) é tão fraca que não consegue manifestar nenhum comportamento básico em água.

A base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca. O ácido conjugado de uma base fraca é um ácido fraco. Fraco é conjugado com um fraco.

Usando o Apêndice G

O Apêndice G apresenta várias constantes de dissociação de ácidos. Cada composto é apresentado em sua forma *totalmente protonada*. Por exemplo, a dietilamina é apresentada como $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$, que é, na realidade, o íon dietilamônio. O valor de K_a ($1,0 \times 10^{-11}$), dado para a dietilamina, é, na realidade, o K_a para o íon dietilamônio. Para determinarmos o valor de K_b para a dietilamina, escrevemos $K_b = K_w/K_a = 1,0 \times 10^{-14}/1,0 \times 10^{-11} = 1,0 \times 10^{-3}$.

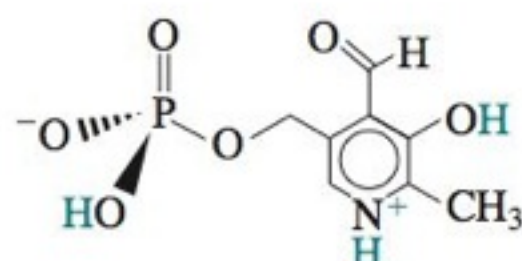
Para bases e ácidos polipróticos existem tabelados vários valores de K_a . O fosfato de piridoxila é tabelado em sua forma totalmente protonada, como vemos a seguir:⁴



$\text{p}K_a$	K_a
1,4 (POH)	0,04
3,51 (OH)	$3,1 \times 10^{-4}$
6,04 (POH)	$9,1 \times 10^{-7}$
8,25 (NH)	$5,6 \times 10^{-9}$

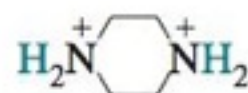
O valor de $\text{p}K_1$ (1,4) é para a dissociação de um dos prótons do fosfato e o $\text{p}K_2$ (3,51) é para o próton da hidroxila. O terceiro próton mais ácido é o outro próton do fosfato, para o qual $\text{p}K_3 = 6,04$ e o grupo NH^+ é o menos ácido de todos ($\text{p}K_4 = 8,25$).

As espécies apresentadas no Apêndice G estão totalmente protonadas. Se a estrutura de um composto do Apêndice G tiver carga diferente de 0, esta estrutura não corresponde ao nome citado no apêndice. *Todos os nomes citados referem-se a moléculas neutras*. A molécula neutra, fosfato de piridoxila, não é a espécie representada anteriormente, que possui uma carga +1. A molécula neutra do fosfato de piridoxila é

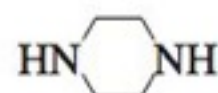


Retiramos o próton do POH e não o próton do NH^+ , porque o POH é o grupo mais ácido da molécula ($\text{p}K_a = 1,4$).

Como outro exemplo, consideremos a molécula piperazina.



Estrutura mostrada para a piperazina no Apêndice G



Estrutura real da piperazina, que tem que ser neutra

K_a em $\mu = 0$ é a *constante de dissociação do ácido termodinâmica*. Esta constante é válida para qualquer força iônica desde que sejam utilizados os coeficientes de atividade correspondentes à força iônica em questão:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{[H^+] \gamma_{H^+} [A^-] \gamma_{A^-}}{[HA] \gamma_{HA}}$$

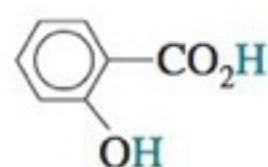
K_a em $\mu = 0,1$ M é o quociente entre concentrações quando a força iônica é 0,1 M:

$$K_a(\mu = 0,1 \text{ M}) = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

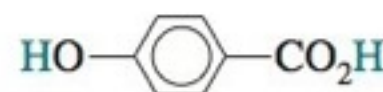
O apêndice G fornece o pK_a para forças iônicas iguais a 0 e 0,1 M, quando for possível. Usaremos o pK_a para $\mu = 0$ a menos que não exista o valor listado ou quando necessitamos $\mu = 0,1$ M para um propósito específico. Para o fosfato de piridoxila, utilizamos valores para $\mu = 0,1$ M porque não haviam valores para $\mu = 0$.

8-3 Equilíbrios em Ácidos Fracos

Comparemos a ionização dos ácidos *orto* e *para*-hidroxibenzoicos:

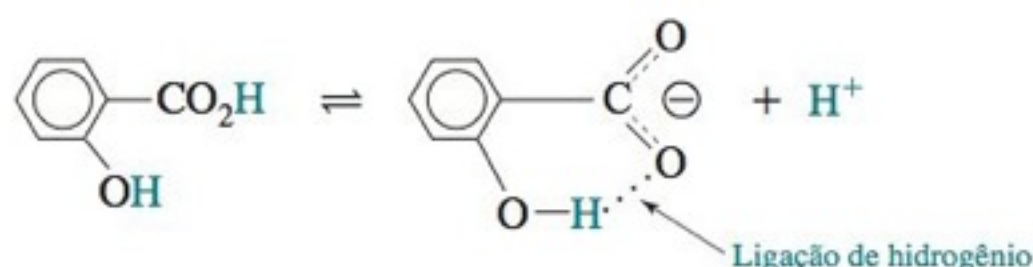


Ácido *o*-hidroxibenzoico
(ácido salicílico)
 $pK_a = 2,97$



Ácido *p*-hidroxibenzoico
 $pK_a = 4,54$

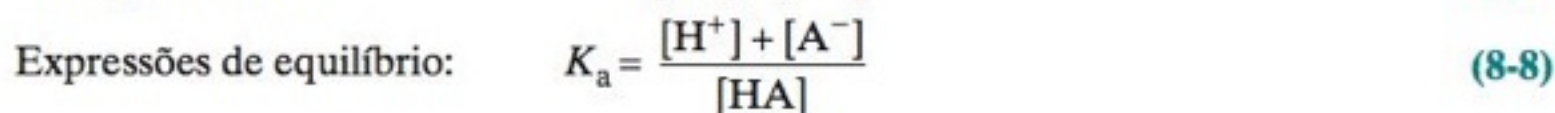
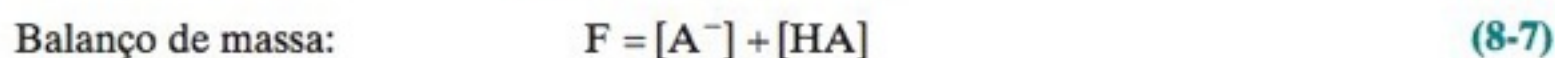
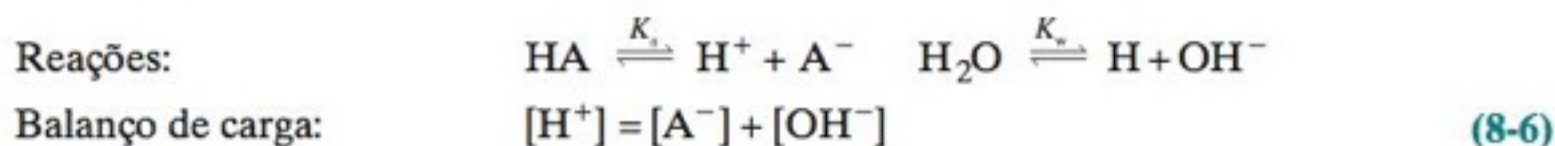
Por que o isômero *orto* é 30 vezes mais ácido que o isômero *para*? Qualquer efeito que aumente a estabilidade do produto de uma reação faz com que esta avance. No isômero *orto*, o produto da reação de dissociação ácida pode formar uma forte ligação de hidrogênio intramolecular.



O isômero *para* não pode formar tal ligação, pois os grupos $-\text{OH}$ e $-\text{CO}_2$ estão muito afastados. Espera-se, pela estabilidade do produto, que a ligação de hidrogênio intramolecular torne o ácido *o*-hidroxibenzoico mais ácido que o ácido *p*-hidroxibenzoico.

Um Problema Típico de Ácido Fraco

O problema é encontrar o pH de uma solução do ácido fraco HA, dados a concentração formal de HA e o valor de K_a .⁵ Vamos denominar a concentração formal de F e utilizar o tratamento sistemático do equilíbrio:



Existem quatro equações e quatro incógnitas ($[\text{A}^-]$, $[\text{HA}]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$), de modo que o problema pode ser solucionado fazendo-se o tratamento algébrico necessário.

No entanto, não é muito fácil resolver essas equações simultâneas. Se elas forem combinadas obtemos uma equação cúbica. Neste momento, um químico entra e grita: “Espere! Não há razão para se resolver uma equação cúbica. Podemos fazer uma excelente aproximação que simplifica muito o problema. (Geralmente, as pessoas têm dificuldades em resolver equações cúbicas.)”

Para que se verifique o comportamento peculiar de um ácido fraco, a concentração de H^+ resultante da dissociação do ácido tem que ser muito maior do que a concentração de H^+ resultante da dissociação da água. Quando HA se dissocia ocorre a produção de A^- . Quan-

A *concentração formal* é o número total de mols de um composto dissolvido em um litro. A concentração formal de um ácido fraco refere-se à quantidade total de HA colocada em solução, independentemente do fato de algumas moléculas terem sido transformadas em A^- .

do H_2O se dissocia ocorre a produção de OH^- . Se a dissociação do ácido HA for muito maior do que a dissociação da água, podemos dizer que $[\text{A}^-] \gg [\text{OH}^-]$, e a Equação 8-6 se reduz a

$$[\text{H}^+] \approx [\text{A}^-] \quad (8-9)$$

Para resolver o problema, primeiro consideramos que $[\text{H}^+] = x$. De acordo com a Equação 8-9, $[\text{A}^-]$ também é igual a x . A Equação 8-7 mostra que $[\text{HA}] = F - [\text{A}^-] = F - x$. Substituindo essas expressões na Equação 8-8 temos

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(x)(x)}{F - x}$$

$x = [\text{H}^+]$ em problemas envolvendo ácidos fracos.

Considerando $F = 0,0500 \text{ M}$ e $K_a = 1,07 \times 10^{-3}$ para o ácido *o*-hidroxibenzoico, a equação é resolvida facilmente, pois é apenas uma equação do segundo grau.

$$\begin{aligned} \frac{x^2}{0,0500 - x} &= 1,07 \times 10^{-3} \\ x^2 &= (1,07 \times 10^{-3})(0,0500 - x) \\ x^2 &= (1,07 \times 10^{-3})x - 5,35 \times 10^{-5} = 0 \\ x &= 6,80 \times 10^{-3} \text{ M (raiz negativa rejeitada)} \\ [\text{H}^+] &= [\text{A}^-] = x = 6,80 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{HA}] &= F - x = 0,0432 \text{ M} \\ \text{pH} &= -\log x = 2,17 \end{aligned}$$

A aproximação $[\text{H}^+] \approx [\text{A}^-]$ é justificável? O pH calculado é 2,17, o que significa que $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+] = 1,5 \times 10^{-12} \text{ M}$.

$$\begin{aligned} [\text{A}^-] \text{ (da dissociação do HA)} &= 6,8 \times 10^{-3} \text{ M} \\ \Rightarrow [\text{H}^+] \text{ (da dissociação do HA)} &= 6,8 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{OH}^-] \text{ (da dissociação da } \text{H}_2\text{O)} &= 1,5 \times 10^{-12} \text{ M} \\ \Rightarrow [\text{H}^+] \text{ (da dissociação da } \text{H}_2\text{O)} &= 1,5 \times 10^{-12} \text{ M} \end{aligned}$$

Concluimos que a suposição de que o valor da concentração de H^+ é devido principalmente ao HA presente está correta.

Por uma questão de coerência, expressaremos os valores de pH com duas casas decimais depois da vírgula, independentemente do número de casas decimais fixadas pelos algarismos significativos. As medidas rotineiras de pH não têm exatidão maior que $\pm 0,02$ unidade de pH.

Em uma solução de um ácido fraco, o H^+ presente é quase que totalmente proveniente da dissociação do ácido fraco, e não da dissociação da água.

DEMONSTRAÇÃO 8-1 Condutividade Elétrica de Eletrólitos Fracos⁶

A condutividade elétrica relativa de ácidos fortes e fracos está diretamente relacionada aos seus diferentes graus de dissociação em solução aquosa. Para demonstrar experimentalmente a condutividade elétrica, utilizamos uma campainha piezelétrica de alarme, da firma americana Radio Shack. No entanto, qualquer tipo de campainha ou de lâmpada, que seja compatível, pode ser usado nesse experimento. O potencial elétrico (a voltagem) a ser aplicado dependerá da campainha ou da lâmpada escolhida.

Quando uma solução condutora é colocada em um béquer, a campainha soa. Inicialmente, verificamos que a água destilada e que uma solução de sacarose não são condutoras. A seguir observamos que soluções de eletrólitos fortes, como NaCl ou HCl, são condutoras. Compare os eletrólitos fortes e fracos, demonstrando que uma solução 1 mM de HCl proporciona um som forte, enquanto no caso de uma solução 1 mM de ácido acético temos um som fraco ou nenhum som. Com ácido acético 10 mM o volume sonoro varia sensivelmente conforme os eletrodos vão sendo afastados um do outro no béquer.

Quando o CO_2 se dissolve em água pura, a condutividade elétrica do meio aumenta devido à dissociação do H_2CO_3 (ácido carbônico) formado. O CO_2 atmosférico pode ser determinado pela condutividade elétrica.⁷



α é a fração de HA que dissociou:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}$$

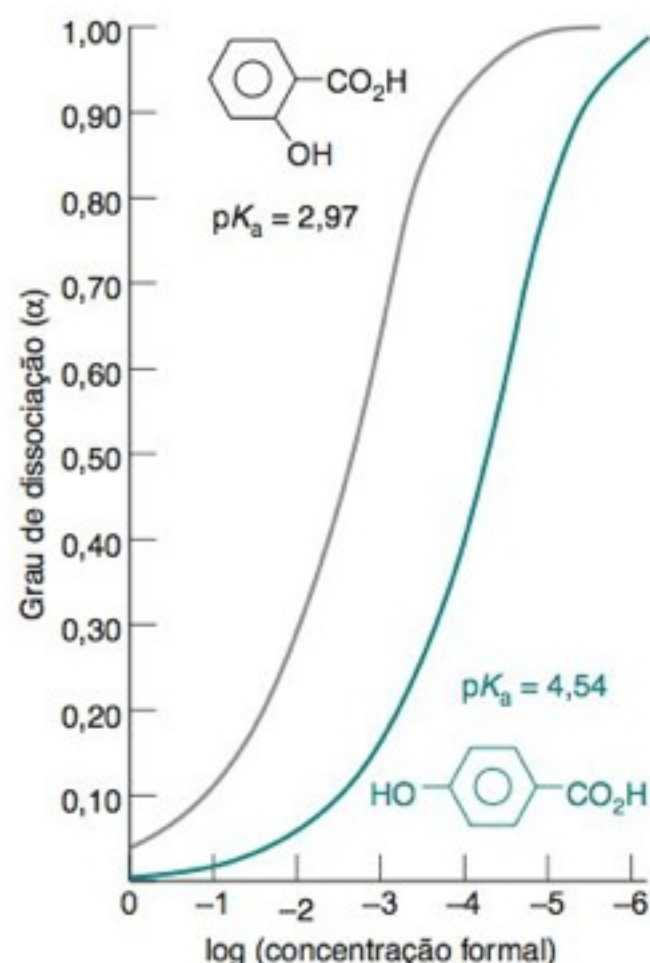


FIGURA 8-2 O grau de dissociação de um eletrólito fraco aumenta com a diluição do eletrólito. O ácido mais forte está mais dissociado do que o ácido mais fraco em todas as concentrações.

O íon Cl^- não apresenta propriedades ácidas nem básicas. Ele é a base conjugada do HCl, um ácido forte. Se o íon Cl^- apresentasse uma basicidade apreciável, o HCl não estaria completamente dissociado em solução.

Grau de Dissociação

O grau de dissociação, α , é definido como a fração do ácido que se encontra na forma A^- :

Grau de dissociação de um ácido:
$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{x}{x + (F - x)} = \frac{x}{F} \quad (8-10)$$

Para o ácido *o*-hidroxibenzoico 0,050 0 M, determinamos

$$\alpha = \frac{6,8 \times 10^{-3} \text{ M}}{0,050 \text{ 0 M}} = 0,14$$

Isto é, o ácido está 14% dissociado em uma concentração formal de 0,050 0 M.

A variação de α com a concentração formal é vista na Figura 8-2. **Eletrólitos fracos** (compostos que estão apenas parcialmente dissociados) se dissociam cada vez mais quanto mais forem diluídos. O ácido *o*-hidroxibenzoico é mais dissociado do que o ácido *p*-hidroxibenzoico na mesma concentração formal porque o isômero *orto* é um ácido mais forte que o isômero *para*. A Demonstração 8-1 e o Boxe 8-2 ilustram as propriedades dos ácidos fracos.

A Essência de um Problema de Ácido Fraco

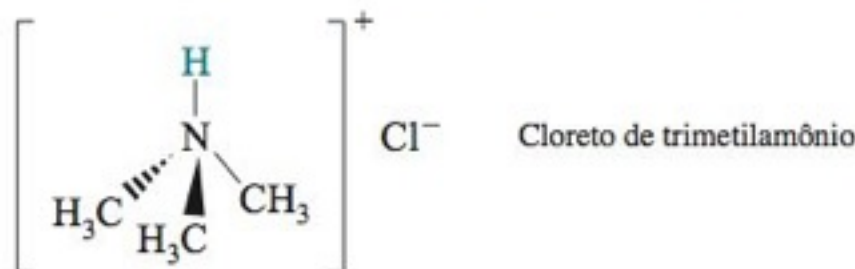
Diante de um problema do cálculo de pH de um ácido fraco, você deve imediatamente considerar que $[H^+] = [A^-] = x$ para depois resolver a equação

Equação para ácidos fracos:
$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{F - x} = K_a \quad (8-11)$$

em que F é a concentração formal de HA. A aproximação $[H^+] = [A^-]$ pode não ser válida se o ácido estiver muito diluído ou for muito fraco, o que, na realidade, não constitui um problema prático.

EXEMPLO Um Problema de Ácido Fraco

Determine o pH de uma solução de cloreto de trimetilamônio 0,050 M.



Solução Inicialmente admitimos que sais de haleto de amônio estão completamente dissociados produzindo os íons $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ e Cl^- . A seguir, verificamos que o íon trimetilamônio é um ácido fraco e conjugado da trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, uma base fraca. O Cl^- não possui propriedades básicas e nem ácidas e deve ser ignorado. No Apêndice G, encontramos o íon trimetilamônio listado com o nome trimetilamina, mas representado como o íon trimetilamônio. O valor de pK_a é 9,799 para uma força iônica $\mu = 0$. Assim,

$$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-9,799} = 1,59 \times 10^{-10}$$

A partir de agora, o problema pode ser resolvido por meio de cálculos simples.

$$\begin{aligned} (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ &\rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}^+ \\ \frac{x^2}{0,050 - x} &= 1,59 \times 10^{-10} \\ x &= 2,8 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5,55 \end{aligned} \quad (8-12)$$

Teste a Você Mesmo Determine o pH de uma solução de brometo de trietilamônio 0,050 M, (**Resposta:** 6,01)

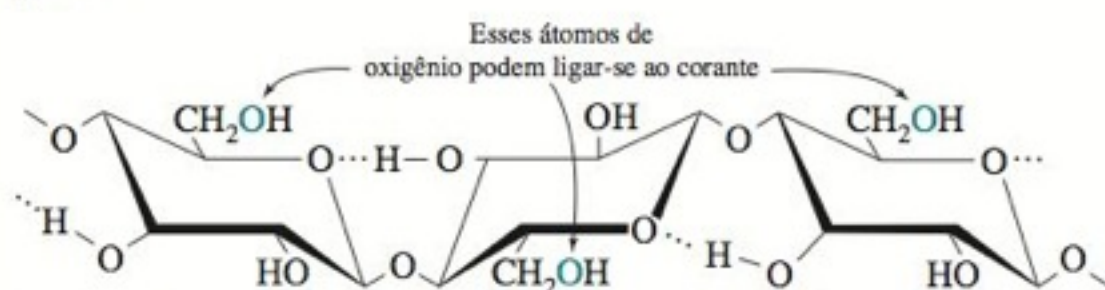
*Os sais $R_4N^+X^-$ não estão completamente dissociados, porque existem alguns pares iônicos $R_4N^+X^-(aq)$ (Boxe 7-1). As constantes de equilíbrio para $R_4N^+ + X^- \rightleftharpoons R_4N^+X^-(aq)$ são dadas a seguir. Para soluções 0,050 F a fração de pares iônicos é 4% para $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^-$, 7% para $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ e 9% para $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Br}^-$.

R_4N^+	X^-	$K_{\text{par iônico}}$ ($\mu = 0$)	R_4N^+	X^-	$K_{\text{par iônico}}$ ($\mu = 0$)
Me_4N^+	Cl^-	1,1	Me_4N^+	I^-	2,0
Bu_4N^+	Cl^-	2,5	Et_4N^+	I^-	2,9
Me_4N^+	Br^-	1,4	Pr_4N^+	I^-	4,6
Et_4N^+	Br^-	2,4	Bu_4N^+	I^-	6,0
Pr_4N^+	Br^-	3,1			

Me = CH_3 —, Et = CH_3CH_2 —, Pr = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ —, Bu = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ —

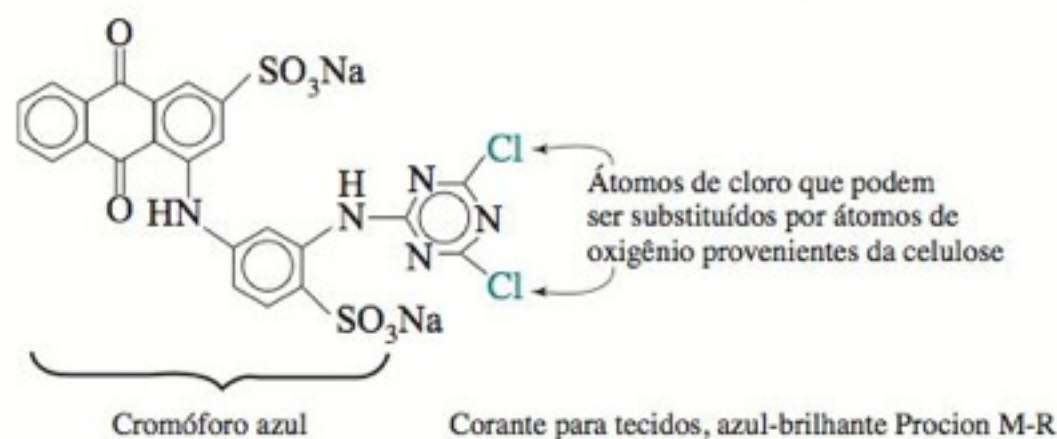
BOXE 8-2 Tingimento de Tecidos e o Grau de Dissociação⁸

Tecidos de algodão são constituídos principalmente de celulose, um polímero formado a partir de unidades repetidas do açúcar glicose:

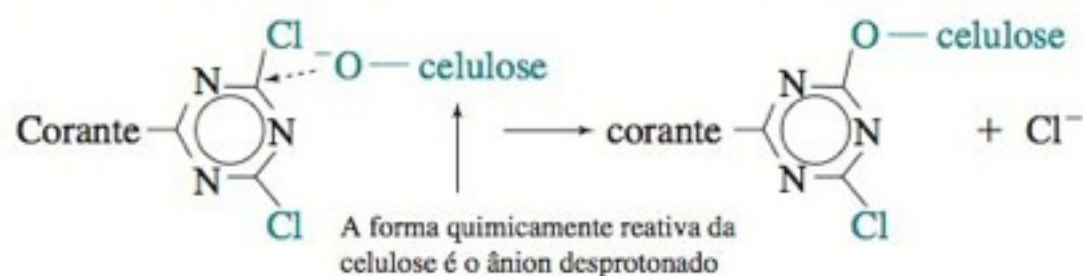


Estrutura da celulose. As ligações de hidrogênio entre as unidades de glicose ajudam a tornar a estrutura rígida.

Corantes são moléculas coloridas que podem formar ligações covalentes com tecidos. Por exemplo, o azul-brilhante Procion M-R é um corante com um *cromóforo* (a parte colorida) azul, ligado a um anel de diclorotriazina reativo:

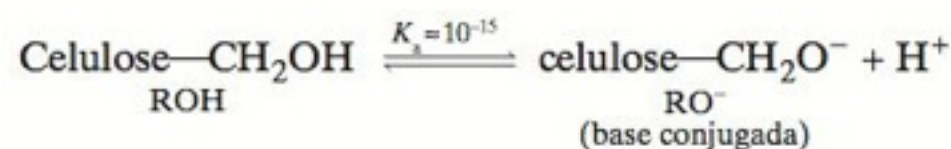


Os átomos de oxigênio dos grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ na celulose podem substituir os átomos de Cl do corante para formar ligações covalentes que fixam permanentemente o corante ao tecido:



Após o tingimento a frio, o excesso de corante é removido por lavagem com água quente. Durante a lavagem a quente, o segundo grupo Cl do corante é substituído por uma segunda molécula de celulose ou por uma molécula de água (formando a espécie corante-OH).

A forma quimicamente reativa da celulose é a sua base conjugada:



Para promover a dissociação do próton da celulose- CH_2OH , o tingimento é feito em solução de carbonato de sódio com um pH em torno de 10,6. A fração de espécies de celulose reativas, é dada pelo grau de dissociação do ácido fraco em pH 10,6:

$$\text{Grau de dissociação} = \frac{[\text{RO}^-]}{[\text{ROH}] + [\text{RO}^-]} \approx \frac{[\text{RO}^-]}{[\text{ROH}]}$$

Como o grau de dissociação de um ácido muito fraco é muito pequeno, $[\text{ROH}] \gg [\text{RO}^-]$ no denominador da equação, de modo que o denominador é aproximadamente igual a $[\text{ROH}]$. O quociente $[\text{RO}^-]/[\text{ROH}]$ pode ser calculado a partir do K_a e do pH:

$$K_a = \frac{[\text{RO}^-][\text{H}^+]}{[\text{ROH}]} \Rightarrow \frac{[\text{RO}^-]}{[\text{ROH}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \approx \frac{10^{-15}}{10^{-10,6}} = 10^{-4,4} \approx \text{grau de dissociação}$$

Apenas, aproximadamente, um grupo celulose- CH_2OH em 10^4 está na forma reativa em pH 10,6.

Uma sugestão útil: A Equação 8-11 pode sempre ser resolvida utilizando-se a solução geral de um equação do segundo grau. Entretanto, um método mais simples, que vale a pena ser tentado, é o de desprezar x no denominador. Se o valor calculado de x se mostrar muito menor que F , então esta aproximação será razoável e não perdemos tempo em resolver uma equação do segundo grau. Para a Equação 8-12 a forma aproximada de cálculo é:

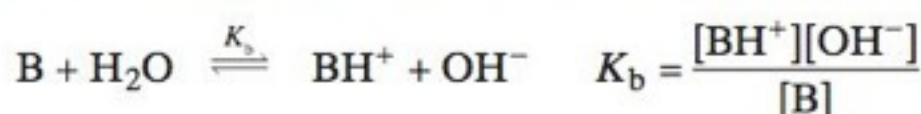
$$\frac{x^2}{0,050 - x} \approx \frac{x^2}{0,050} = 1,59 \times 10^{-10} \Rightarrow x = \sqrt{(0,050)(1,59 \times 10^{-10})} = 2,8 \times 10^{-6}$$

A solução aproximada ($x \approx 2,8 \times 10^{-6}$) é muito menor que o termo 0,500 no denominador da Equação 8-12. Portanto, a solução aproximada é válida. Uma regra prática para saber se a aproximação é razoável seria verificar se o valor de x vem a ser menor que 1% do valor de F .

Aproximação Despreze x no denominador. Se x vem a ser menor que 1% do valor de F , a solução aproximada é válida.

8-4 Equilíbrios em Bases Fracas

O tratamento dado às bases fracas é praticamente o mesmo que foi feito com os ácidos fracos.



Admitimos que quase todo o OH^- é proveniente da reação $\text{B} + \text{H}_2\text{O}$ e poucos íons OH^- são resultantes da dissociação da H_2O . Considerando $[\text{OH}^-] = x$, podemos também fazer $[\text{BH}^+] = x$, pois um BH^+ é produzido para cada OH^- . Chamando de F a concentração formal da base ($= [\text{B}] + [\text{BH}^+]$), escrevemos

$$[\text{B}] = F - [\text{BH}^+] = F - x$$

Quando K_b aumenta, $\text{p}K_b$ diminui e a base se torna mais forte.

Um problema envolvendo uma base fraca possui o mesmo cálculo algébrico que um problema de um ácido fraco, exceto que $K = K_b$ e $x = [\text{OH}^-]$.

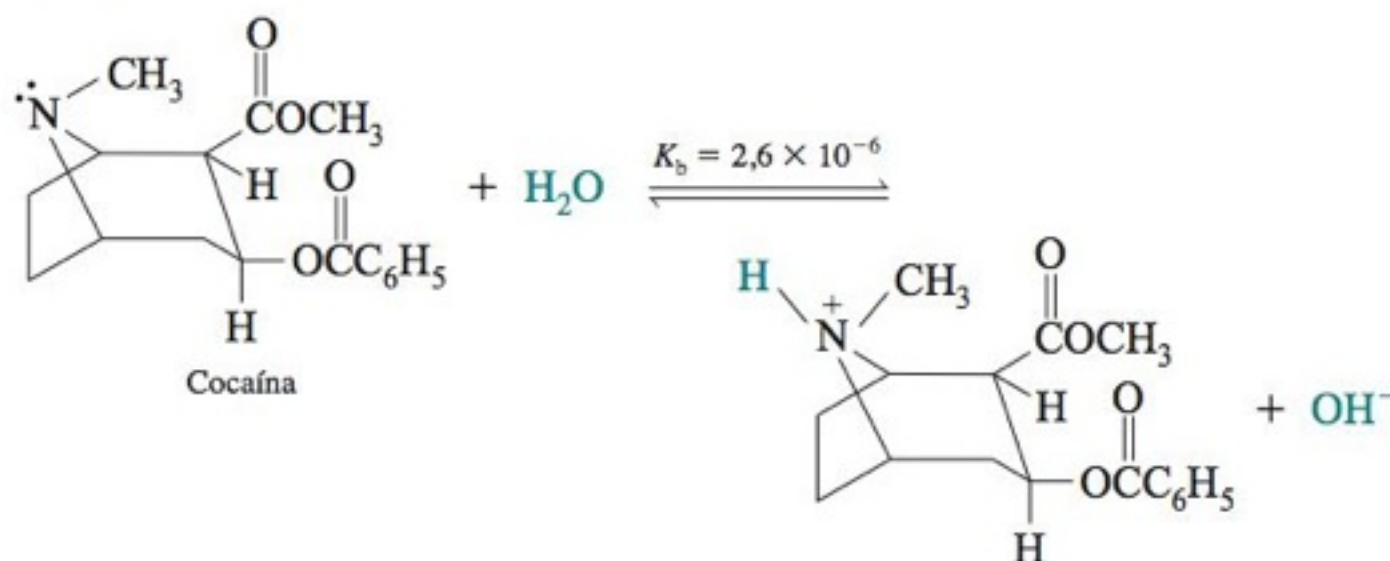
Substituindo esses valores na expressão de equilíbrio K_b , temos

$$\text{Equação para base fraca: } \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{x^2}{F - x} = K_b \quad (8-13)$$

que se assemelha bastante a um problema de ácido fraco, com a exceção de que agora $x = [\text{OH}^-]$.

Um Problema Típico de Base Fraca

Vamos considerar a cocaína como exemplo para o estudo do problema envolvendo uma base fraca.



Se a concentração formal é 0,037 2 M, o problema pode ser equacionado da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \text{B}^+ + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^- \\ \frac{0,0372 - x}{x} &= \frac{x}{x} \\ \frac{x^2}{0,0372 - x} &= 2,6 \times 10^{-6} \Rightarrow x = 3,1 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

Como $x = [\text{OH}^-]$, podemos escrever

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_w / [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} / 3,1 \times 10^{-4} = 3,2 \times 10^{-11} \text{ M} \\ \text{pH} &= -\log[\text{H}^+] = 10,49 \end{aligned}$$

Esse é um pH aceitável para uma base fraca.

Qual a fração de cocaína que reagiu com a água? Podemos escrever α para uma base, chamado de **grau de associação**:

$$\text{Grau de associação de uma base: } \alpha = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{BH}^+] + [\text{B}]} = \frac{x}{F} = 0,0083 \quad (8-14)$$

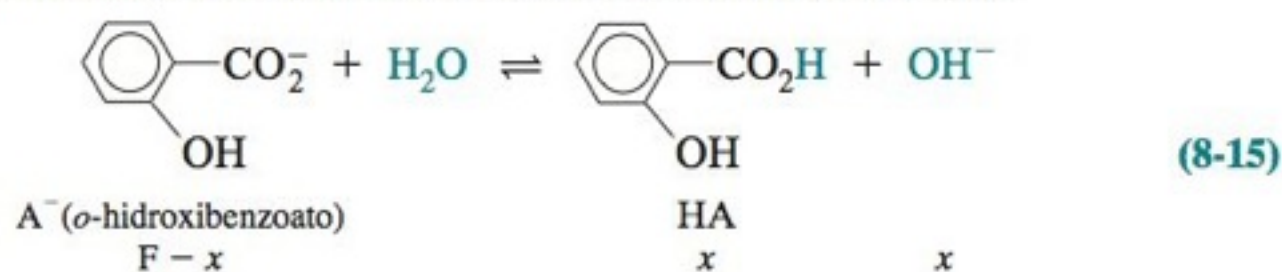
Somente 0,83% da base reagiu.

Ácidos e Bases Conjugados – Revisão

Observamos, anteriormente, que **a base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca e o ácido conjugado de uma base fraca é um ácido fraco**. Também deduzimos uma relação extremamente importante entre as constantes de equilíbrio para um par conjugado ácido-base: $K_a \cdot K_b = K_w$.

Na Seção 8-3, consideramos os ácidos *o*- e *p*-hidroxibenzoicos, simbolizados por HA. Consideraremos agora as suas bases conjugadas. O sal *o*-hidroxibenzoato de sódio, por exemplo, se dissolve em água para dar Na^+ (que não possui química ácido-base) e *o*-hidroxibenzoato, que é uma base fraca.

A química ácido-base é a reação do íon *o*-hidroxibenzoato com a água:



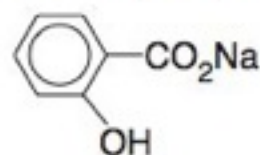
$$\frac{x^2}{F - x} = K_b$$

Questão Qual é a concentração de OH^- produzida pela dissociação de H_2O nessa solução? É justificável desprezarmos a dissociação da água como uma fonte de OH^- ?

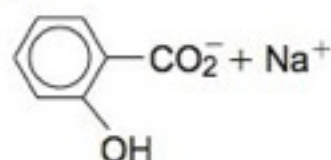
Para uma base, o valor de α corresponde à fração de base que reagiu com a água.

Se HA e A^- são um par conjugado ácido-base, então BH^+ e B também o são.

Em solução aquosa,



produz



o-Hidroxibenzoato

A partir do valor de K_a , de cada isômero, podemos calcular K_b para a base conjugada.

Isômero do ácido hidroxibenzoico	K_a	$K_b = K_w/K_a$
orto	$1,07 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-12}$
para	$2,9 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-10}$

Utilizando cada valor de K_b , e substituindo $F = 0,0500 \text{ M}$, encontramos

$$\text{pH do } o\text{-hidroxibenzoato } 0,0500 \text{ M} = 7,83$$

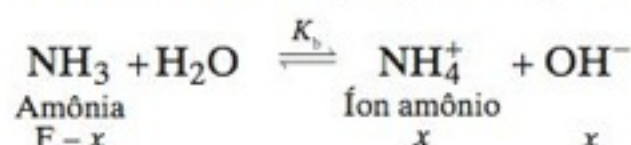
$$\text{pH do } p\text{-hidroxibenzoato } 0,0500 \text{ M} = 8,62$$

Estes são valores de pH aceitáveis para as soluções de bases fracas. Além disso, como se esperava, a base conjugada do ácido mais forte é a base mais fraca.

EXEMPLO Um Problema de Base Fraca

Determine o pH de uma solução de amônia $0,10 \text{ M}$.

Solução Quando a amônia é dissolvida em água, sua reação é



No Apêndice G encontramos o íon amônio, NH_4^+ , listado após a amônia. O $\text{p}K_a$ para o íon amônio é 9,245. Portanto, o K_b para a NH_3 é

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14,00}}{10^{-9,245}} = 1,76 \times 10^{-5}$$

Para determinar o pH da NH_3 $0,10 \text{ M}$, escrevemos e resolvemos a equação

$$\begin{aligned} \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \frac{x^2}{0,10 - x} &= K_b = 1,76 \times 10^{-5} \\ x = [\text{OH}^-] &= 1,32 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} &= 7,6 \times 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 11,12 \end{aligned}$$

Teste a Você Mesmo Determine o pH de uma solução de metilamina $0,10 \text{ M}$. (*Resposta:* 11,80)

8-5 Tampões

Uma solução tamponada resiste a uma mudança de pH quando ácidos ou bases são adicionados ou quando ocorre uma diluição. Um **tampão** é uma mistura de um ácido e sua base conjugada. É necessário que existam quantidades comparáveis de ácido e base conjugados (dentro de um fator de ~ 10) para que haja uma ação de tamponamento significativa.

A importância dos tampões em todas as áreas da ciência é imensa. No início deste capítulo, mostramos que as enzimas digestivas nos lisossomos funcionam melhor em meio ácido, o que permite à célula se proteger de suas próprias enzimas. Se as enzimas passarem para o citoplasma, tamponado, elas terão menor reatividade e causarão menos danos à célula do que se estivessem em seu pH ótimo. A Figura 8-3 mostra a dependência com o pH de uma determinada reação catalisada por uma enzima cuja velocidade é máxima em um pH próximo a 8,0. Para que um organismo sobreviva, ele deve controlar o pH de cada compartimento subcelular, de tal forma que cada uma de suas reações catalisadas por enzimas ocorra a uma velocidade apropriada.

Mistura de um Ácido Fraco com Sua Base Conjugada

Se misturarmos A mols de um ácido fraco com B mols de sua base conjugada, o número de mols de ácido fica próximo a A e o número de mols da base permanece próximo a B . Muito pouca reação ocorre para mudar uma ou outra concentração.

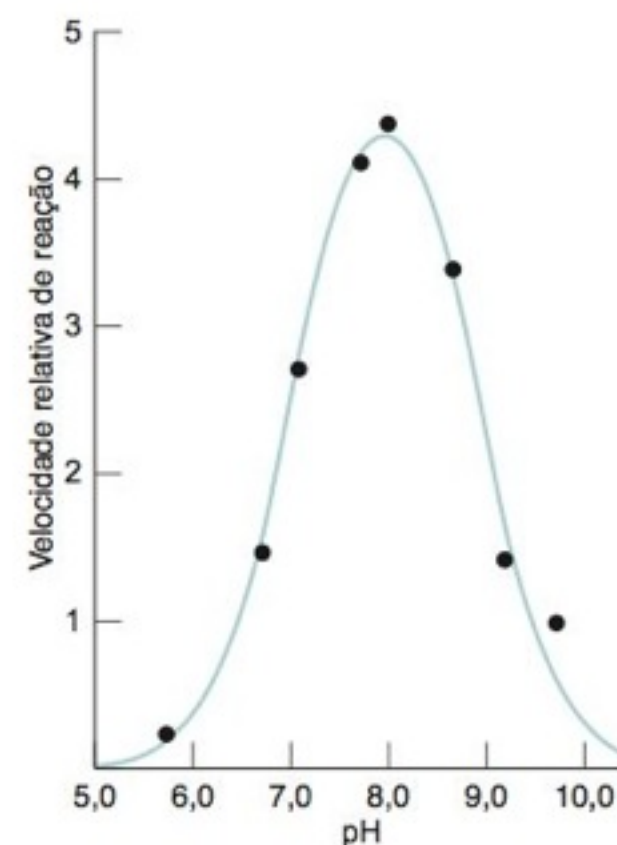
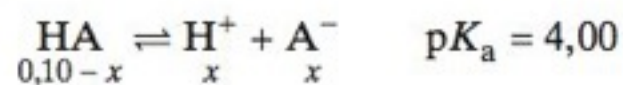


FIGURA 8-3 Dependência em relação ao pH da velocidade de clivagem da ligação amida por meio da enzima quimotripsina. A quimotripsina ajuda a digestão de proteínas no intestino. [M. L. Bender, G. E. Clement, F. J. Kézdy e H. A. Heck, "The Correlation of the pH (pD) Dependence and the Stepwise Mechanism of α -Chymotrypsin-Catalyzed Reactions", *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 3680.]

Para compreender a razão disso, veja as reações de K_a e de K_b em termos do princípio de Le Châtelier. Considere um ácido com $pK_a = 4,00$ e sua base conjugada com $pK_b = 10,00$. Vamos calcular a fração do ácido que se dissocia em uma solução de HA 0,10 M.

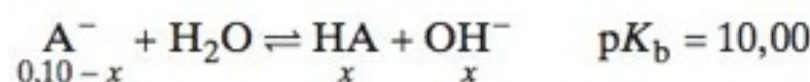


$$\frac{x^2}{F - x} = K_a \Rightarrow x = 3,1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{Grau de dissociação} = \alpha = \frac{x}{F} = 0,031$$

O ácido está somente 3,1% dissociado nessas condições.

Em uma solução contendo 0,10 mol de A^- dissolvidos em 1,00 L, a extensão da reação de A^- com a água é ainda menor:



$$\frac{x^2}{F - x} = K_b \Rightarrow x = 3,2 \times 10^{-6}$$

$$\text{Grau de associação} = \alpha = \frac{x}{F} = 3,2 \times 10^{-5}$$



Quando misturamos um ácido fraco com sua base conjugada, obtemos aquilo que nós misturamos!

A aproximação de que as concentrações de HA e A^- permanecem constantes não é válida para soluções diluídas ou em valores extremos de pH. Vamos testar a validade da aproximação no final deste capítulo.

HA se dissocia muito pouco, e a adição de A^- extra à solução torna a dissociação de HA ainda menor. Do mesmo modo, A^- não reage muito com a água, e a adição de HA extra torna A^- ainda menos reativo. Se 0,050 mol de A^- mais 0,036 mol de HA são adicionados à água, teremos perto de 0,050 mol de A^- e perto de 0,036 mol de HA na solução no equilíbrio.

Equação de Henderson-Hasselbalch

A equação fundamental para os tampões é a **equação de Henderson-Hasselbalch**, que nada mais é do que uma outra forma da expressão de equilíbrio de K_a .

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\log K_a = \log \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \log[\text{H}^+] + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\underbrace{-\log[\text{H}^+]}_{\text{pH}} = \underbrace{-\log[\text{H}^+]}_{\text{p}K_a} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\log xy = \log x + \log y$$

L. J. Henderson foi um médico que, em 1908, escreveu a fórmula $[\text{H}^+] = K_a [\text{ácido}]/[\text{sal}]$ em um artigo sobre fisiologia, um ano antes que a palavra "tampão" e o conceito de pH fossem propostos pelo bioquímico S. P. L. Sørensen. A contribuição de Henderson foi aproximar a concentração do ácido como sendo igual à concentração de HA presente na solução, e a concentração do sal igual à de A^- dissolvida na solução. Em 1916, K. A. Hasselbalch escreveu em um jornal de bioquímica a equação que conhecemos como equação de Henderson-Hasselbalch.⁹

As Equações 8-16 e 8-17 são válidas apenas quando a base (A^- ou B) aparece no *numerador*. Quando a concentração da base aumenta, o termo logarítmico aumenta e o pH aumenta.

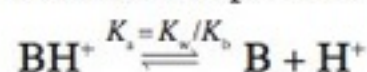
Equação de Henderson-Hasselbalch para um ácido:



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (8-16)$$

A equação de Henderson-Hasselbalch permite a determinação do pH de uma solução desde que saibamos a razão entre as concentrações do ácido e da base conjugados, bem como o pK_a do ácido. Se uma solução é preparada a partir da base fraca B e de seu ácido conjugado, a equação análoga é

Equação de Henderson-Hasselbalch para uma base:



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \quad (8-17)$$

pKa se aplica a este ácido

em que pK_a é a constante de dissociação ácida do ácido fraco BH^+ . As características importantes das Equações 8-16 e 8-17 são que a base (A^- ou B) aparece no numerador de ambas as equações e que a constante de equilíbrio é o K_a do ácido que aparece no denominador.

Desafio Mostre que, quando as atividades são levadas em conta, a equação de Henderson-Hasselbalch é

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]\gamma_{\text{A}^-}}{[\text{HA}]\gamma_{\text{HA}}} \quad (8-18)$$

A equação de Henderson-Hasselbalch não é uma aproximação. Ela é apenas uma forma rearranjada de se escrever a expressão de equilíbrio. As aproximações que fazemos são os valores de $[\text{A}^-]$ e de $[\text{HA}]$. Na maioria dos casos, é válido admitir que aquilo que misturamos

é o que obtemos na solução. No final deste capítulo, veremos o caso em que aquilo que misturamos não é o que obtemos porque a solução é muito diluída ou o ácido é muito forte.

Propriedades da Equação de Henderson-Hasselbalch

Na Equação 8-16 podemos ver que se $[A^-] = [HA]$, então $pH = pK_a$:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log 1 = pK_a$$

Quando $[A^-] = [HA]$, $pH = pK_a$.

Independentemente da complexidade que uma solução possa ter, sempre que $pH = pK_a$ para um determinado ácido, $[A^-]$ tem que ser igual a $[HA]$ para aquele ácido.

Todos os equilíbrios têm que ser satisfeitos simultaneamente em qualquer solução em equilíbrio. Se existem 10 ácidos e bases diferentes em uma solução, as 10 formas da Equação 8-16 terão 10 quocientes $[A^-]/[HA]$ diferentes, mas todas as 10 equações têm que dar o mesmo pH, pois **só pode existir uma única concentração de H^+ em uma solução.**

Outro aspecto da equação de Henderson-Hasselbalch é que, para cada mudança de potência de 10 na razão $[A^-]/[HA]$, o pH muda em uma unidade (Tabela 8-1). Quando a base (A^-) aumenta, o pH aumenta. Com o aumento do ácido (HA), o pH diminui. Para qualquer par conjugado ácido-base, pode-se dizer, por exemplo, que se $pH = pK_a - 1$ tem que haver 10 vezes mais HA do que A^- . Portanto, dez onze avos estão na forma de HA e um onze avos estão na forma de A^- .

TABELA 8-1 Efeito de $[A^-]/[HA]$ no pH

$[A^-]/[HA]$	pH
100:1	$pK_a + 2$
10:1	$pK_a + 1$
1:1	pK_a
1:10	$pK_a - 1$
1:100	$pK_a - 2$

EXEMPLO Usando a Equação de Henderson-Hasselbalch

Hipoclorito de sódio ($NaOCl$, o ingrediente ativo de quase todos os alvejantes) foi dissolvido em uma solução tamponada em pH 6,20. Determine a razão $[OCl^-]/[HOCl]$ nesta solução.

Solução No Apêndice G encontramos que $pK_a = 7,53$ para o ácido hipocloroso, $HOCl$. Como o pH é conhecido, a razão $[OCl^-]/[HOCl]$ pode ser calculada a partir da equação de Henderson-Hasselbalch.

$$\begin{aligned} HOCl &\rightleftharpoons H^+ + OCl^- \\ pH &= pK_a + \log \frac{[OCl^-]}{[HOCl]} \\ 6,20 &= 7,53 + \log \frac{[OCl^-]}{[HOCl]} \\ -1,33 &= \log \frac{[OCl^-]}{[HOCl]} \\ 10^{-1,33} &= 10^{\log([OCl^-]/[HOCl])} = \frac{[OCl^-]}{[HOCl]} \\ 0,047 &= \frac{[OCl^-]}{[HOCl]} \end{aligned}$$

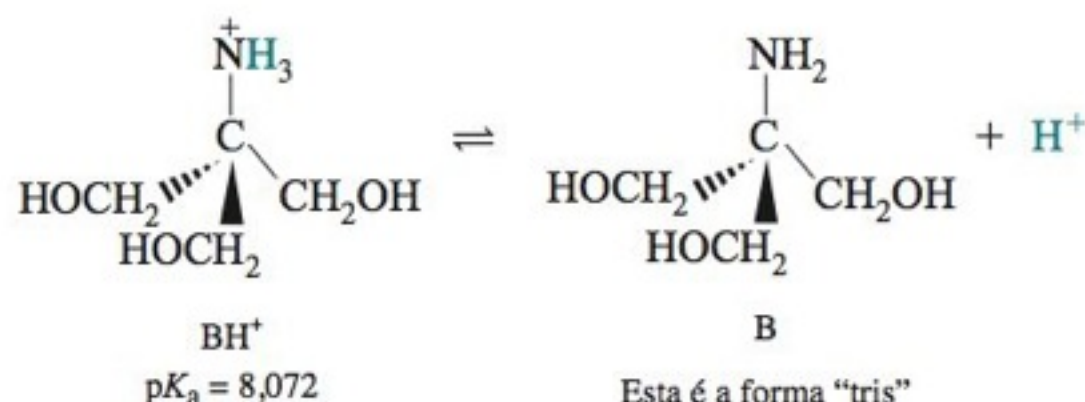
$$10^{\log z} = z$$

Encontrar a razão $[OCl^-]/[HOCl]$ requer o conhecimento apenas do pH e do pK_a . Não precisamos saber quanto $NaOCl$ foi adicionado e nem o volume.

Teste a Você Mesmo Determine $[OCl^-]/[HOCl]$ em pH 7,20, que foi atingido após o pH do exemplo ser aumentado de uma unidade. (**Resposta:** 0,47)

Um Tampão em Ação

Para fins de ilustração, escolhemos um tampão bastante utilizado chamado “tris”, abreviação de tris(hidroximetil)aminometano.



No Apêndice G, encontramos o pK_a de 8,072 para o ácido conjugado do tris. Um exemplo de um sal que contém o cátion BH^+ é o tris cloridrato, que é BH^+Cl^- . Quando BH^+Cl^- é dissolvido em água, ele se dissocia em BH^+ e Cl^- .

EXEMPLO Uma Solução-Tampão

Determine o pH de uma solução preparada pela dissolução de 12,43 g de tris (MF 121,135) mais 4,67 g de tris cloridrato (MF 157,596) em 1,00 L de água.

Solução As concentrações de B e BH^+ adicionadas à solução são

$$[B] = \frac{12,43 \text{ g/L}}{121,135 \text{ g/mol}} = 0,1026 \text{ M} \quad [BH^+] = \frac{4,67 \text{ g/L}}{157,596 \text{ g/mol}} = 0,0296 \text{ M}$$

Admitindo que o que adicionamos permanece na mesma forma, podemos simplesmente substituir essas concentrações na equação de Henderson-Hasselbalch para determinar o pH:

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} = 8,072 + \log \frac{0,1026}{0,0296} = 8,61$$

Teste a Você Mesmo Determine o pH se adicionamos mais 1,00 g de tris cloridrato. (*Resposta:* 8,53)

O pH de um tampão é aproximadamente independente do volume.

Observe que o volume da solução é irrelevante, pois o volume é cancelado no numerador e no denominador do termo logarítmico:

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log \frac{\text{número de mols de B/L de solução}}{\text{número de mols de BH}^+/\text{L de solução}} \\ &= pK_a + \log \frac{\text{número de mols de B}}{\text{número de mols de BH}^+} \end{aligned}$$

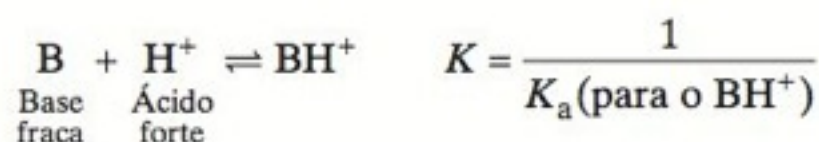
EXEMPLO Efeito da Adição de um Ácido a uma Solução Tamponada

Se adicionarmos 12,0 mL de HCl 1,00 M à solução utilizada no exemplo anterior, qual será o novo pH?

Solução A chave para a resolução deste problema é perceber que, quando um ácido forte é adicionado a uma base fraca, ambos reagem completamente para produzir BH^+ (ver o Boxe 8-3). Estamos adicionando 12,0 mL de HCl 1,00 M, que contém (0,0120 L)

BOXE 8-3 Forte Mais Fraco Reagem Completamente

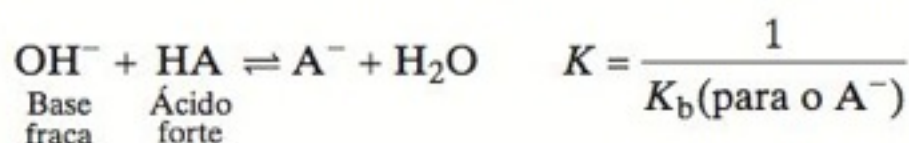
Um ácido forte reage com uma base fraca essencialmente “por completo”, pois a constante de equilíbrio é grande.



Se B é o tris(hidroximetil)aminometano, então a constante de equilíbrio para a reação com o HCl é

$$K = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-8,072}} = 1,2 \times 10^8$$

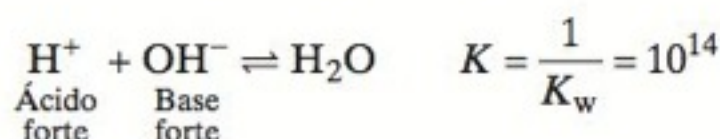
Uma base forte reage “completamente” com um ácido fraco, pois, novamente, a constante de equilíbrio é muito grande.



Se HA é o ácido acético, então a constante de equilíbrio para a reação com o NaOH é

$$K = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a(\text{para o HA})}{K_w} = 1,7 \times 10^9$$

A reação de um ácido forte com uma base forte é ainda mais completa do que a reação forte mais fraco:



Se misturarmos um ácido forte, uma base forte, um ácido fraco e uma base fraca, o ácido e a base forte se neutralizarão entre si até que um deles seja consumido. O ácido ou a base forte restante reagirá então com a base ou com o ácido fraco.

(1,00 mol/L) = 0,012 0 mol de H⁺. Essa grande quantidade de H⁺ consumirá 0,012 0 mol de B para formar 0,012 0 mol de BH⁺:

	B Tris	+	H ⁺ Proveniente do HCl	→	BH ⁺
Número de mols inicial	0,102 6		0,012 0		0,029 6
Número de mols final	0,090 6		—		0,041 6
	0,102 6 – 0,012 0				0,029 6 + 0,012 0

A informação na tabela nos permite calcular o pH:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{\text{número de mols de B}}{\text{número de mols de BH}^+} \\ &= 8,072 + \log \frac{0,090\,6}{0,041\,6} = 8,41\end{aligned}$$

Questão O valor do pH muda na direção certa quando o HCl é adicionado?

O volume da solução é irrelevante.

Teste a Você Mesmo Determine o pH se somente 6,0 em vez de 12,0 mL de HCl foram adicionados. (**Resposta:** 8,51)

O exemplo anterior mostra que *o pH de um tampão não se modifica muito quando é adicionada uma quantidade limitada de um ácido ou de uma base forte*. A adição de 12,0 mL de HCl 1,00 M modificou o pH de 8,61 para 8,41. A adição de 12,0 mL de HCl 1,00 M a 1,00 L de solução não tamponada diminuiria o pH para 1,93.

Mas *por que* um tampão resiste a mudanças de pH? Isso ocorre porque o ácido ou a base forte é consumido por B ou BH⁺. Se adicionamos HCl ao tris, B é convertido em BH⁺. Se adicionamos NaOH, BH⁺ é convertido em B. Enquanto B, ou BH⁺, não for consumido pela adição de HCl, ou NaOH, suficiente, o termo logarítmico da equação de Henderson-Hasselbalch não mudará muito e o pH também não sofrerá uma mudança significativa. A Demonstração 8-2 ilustra o que acontece quando o tampão é consumido. O tampão possui o seu máximo de capacidade para resistir a mudanças no pH quando pH = pK_a. Retornaremos a este ponto mais adiante.

Um tampão resiste às mudanças no pH ...

... porque o tampão consome o ácido ou a base que tenha sido adicionado.

EXEMPLO Cálculo para o Preparo de uma Solução-Tampão

Quantos mililitros de NaOH 0,500 M devem ser adicionados a 10,0 g de tris cloridrato para se alcançar um pH de 7,60 em um volume final de 250 mL?

Solução O número de mols de tris cloridrato em 10,0 g é (10,0 g)/(157,596 g/mol) = 0,063 5. Podemos fazer uma tabela para ajudar na resolução do problema:

Reação com OH ⁻ :	BH ⁺	+	OH ⁻	→	B
Número de mols inicial	0,063 5		x		—
Número de mols final	0,063 5 – x		—		x

A equação de Henderson-Hasselbalch nos permite encontrar x, pois sabemos o pH e o pK_a:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{\text{mol de B}}{\text{mol de BH}^+} \\ 7,60 &= 8,072 + \log \frac{x}{0,063\,5 - x} \\ -0,472 &= \log \frac{x}{0,063\,5 - x} \\ 10^{-0,472} &= \frac{x}{0,063\,5 - x} \Rightarrow x = 0,016\,0 \text{ mol}\end{aligned}$$

Esse número de mols de NaOH está contido em

$$\frac{0,0160 \text{ mol}}{0,500 \text{ mol/L}} = 0,0320 \text{ L} = 32,0 \text{ mL}$$

Teste a Você Mesmo Quantos mL de NaOH 0,500 M devem ser adicionados a 10,0 g de tris cloridrato para dar um pH de 7,40 em um volume final de 500 mL? (**Resposta:** 22,3 mL)

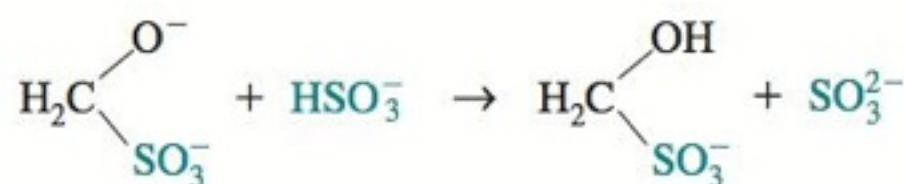
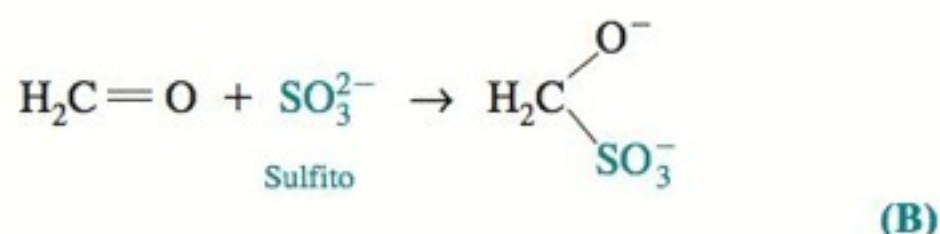
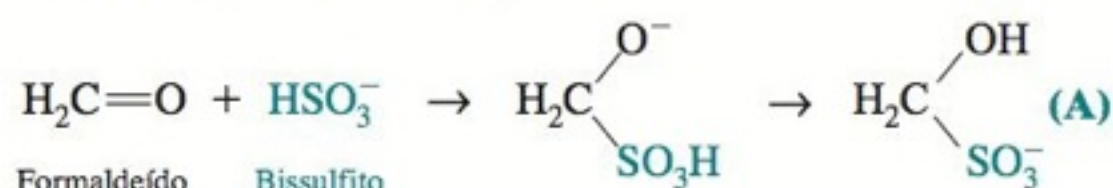
DEMONSTRAÇÃO 8-2 Como Funciona um Tampão

Um tampão resiste a mudanças de pH porque o ácido ou a base que são adicionados são consumidos pelo tampão. À medida que o tampão é consumido, ele se torna menos resistente a mudanças de pH.

Nesta demonstração,¹⁰ prepara-se uma mistura contendo aproximadamente uma razão molar 10:1 de HSO_3^- : SO_3^{2-} . Como $\text{p}K_a$ para o HSO_3^- é 7,2, o pH deve ser aproximadamente

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 7,2 + \log \frac{1}{10} = 6,2$$

Quando formaldeído é adicionado, a reação líquida é o consumo de HSO_3^- , e não o de SO_3^{2-} .



(Na etapa A, o bissulfito é consumido diretamente. Na etapa B, a reação líquida é o consumo do HSO_3^- , sem nenhuma mudança na concentração de SO_3^{2-} .)

Podemos preparar uma tabela mostrando como o pH deve mudar à medida que o HSO_3^- reage.

Porcentagem da reação que é completada	$[\text{SO}_3^{2-}] : [\text{HSO}_3^-]$	pH calculado
0	1 : 10	6,2
90	1 : 1	7,2
99	1 : 0,1	8,2
99,9	1 : 0,01	9,2
99,99	1 : 0,001	10,2

Podemos ver que, completados 90%, o pH aumenta apenas de 1 unidade. Nos próximos 9% de reação, o pH subirá mais uma unidade. Ao final da reação, a mudança no pH deve ser muito abrupta.

Na *reação-relógio* do formaldeído,¹¹ adiciona-se formaldeído a uma solução contendo HSO_3^- , SO_3^{2-} e fenolftaleína como indicador. A fenolftaleína é incolor em pH abaixo de 8,0 e ver-

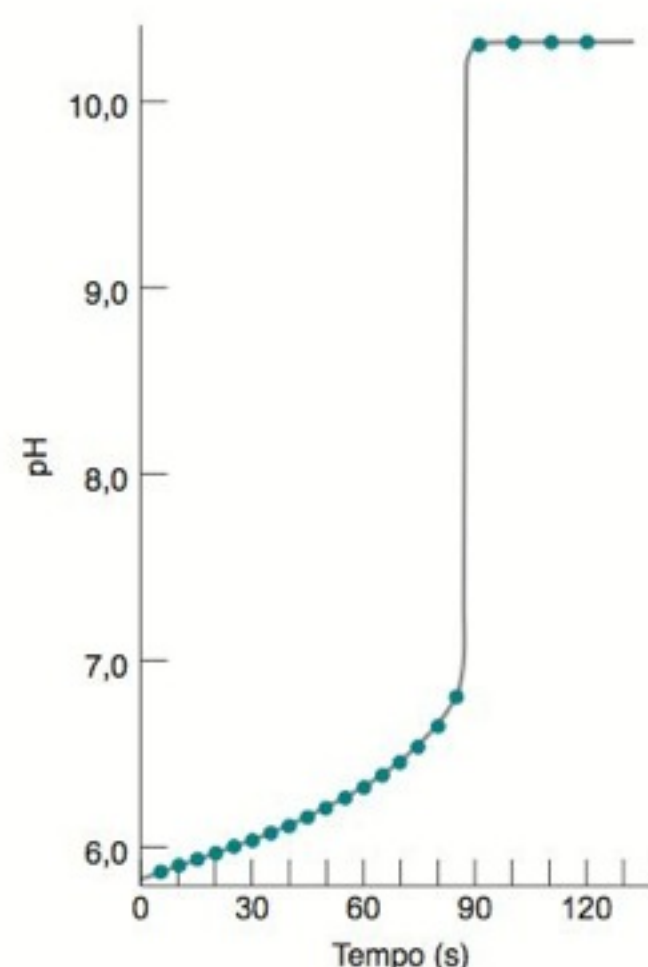


Gráfico de pH contra tempo na reação-relógio do formaldeído.

melha acima desse pH. A solução permanece incolor por mais de um minuto. De repente, o pH sobe e o líquido se torna rosa. O acompanhamento do pH com um eletrodo de vidro apresenta os resultados que são mostrados no gráfico visto na figura a seguir.

Procedimento: Todas as soluções têm que ser recém-preparadas. Prepare uma solução de formaldeído diluindo 9 mL de formaldeído 37% em massa a 100 mL. Dissolva 1,4 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (metabissulfito de sódio)¹² e 0,18 g de Na_2SO_3 em 400 mL de água, e adicione ~1 mL de solução de fenolftaleína à solução (Tabela 10-3). Adicione 23 mL da solução de formaldeído à solução de tampão bem agitada para iniciar a reação. O tempo de reação pode ser ajustado pela mudança da temperatura, das concentrações ou do volume.

Uma variante menos tóxica desta demonstração utiliza glio-

oxal ($\text{HC}(\text{O})\text{CH}(\text{O})\text{H}$) em lugar do formaldeído.¹³ Um dia antes da demonstração, dilua 2,9 g 40% em massa de glio-oxal (20,0 mmol) até 25 mL. Dissolva 0,90 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (4,7 mmol), 0,15 g de Na_2SO_3 (1,2 mmol) e 0,18 g de $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,48 mmol, para proteger o sulfito da oxidação pelo ar catalisada por metal) em 50 mL. Um mol de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ produz 2 mols de HSO_3^- pela reação com H_2O . Para a demonstração, adicione 0,5 mL de indicador vermelho de fenol (Tabela 10-3) a 400 mL de H_2O mais 5,0 mL de solução de sulfito. Adicione 2,5 mL de solução de glio-oxal à solução de sulfito bem agitada para iniciar a reação relógio

Preparando um Tampão na Prática!

Na prática, um tampão tris de pH 7,60 *não* é preparado fazendo-se o cálculo de quanto se deve misturar. Vamos supor que desejamos preparar 1,00 L de tampão contendo tris 0,100 M em um pH de 7,60. Admite-se que o tris cloridrato sólido está disponível, assim como uma solução de NaOH, aproximadamente, 1 M. O tampão é preparado do seguinte modo:

1. Pesamos 0,100 mol de tris cloridrato e dissolvemos em um béquer contendo cerca de 800 mL de água.
2. Colocamos um eletrodo de pH, previamente calibrado, na solução e monitoramos o pH.
3. Adicionamos a solução de NaOH até o pH estar exatamente em 7,60.
4. Transferimos a solução para um balão volumétrico e lavamos o béquer várias vezes. Adicionamos as águas de lavagem ao balão volumétrico.
5. Diluímos até a marca e homogeneizamos.

Não se deve adicionar diretamente a quantidade calculada de NaOH quando se prepara a solução-tampão. Esse procedimento não permite ajustar exatamente o pH desejado. A razão para o uso de 800 mL de água na primeira etapa é que o volume estará razoavelmente próximo do volume final durante o ajuste do pH. Caso contrário, o pH mudará ligeiramente quando a amostra for diluída ao seu volume final e a força iônica do meio mudar.

Capacidade de Tamponamento¹⁴

A **capacidade de tamponamento (capacidade-tampão)**, β , é a medida de quanto uma solução resiste a mudanças no pH quando um ácido ou uma base forte é adicionado. A capacidade de tamponamento é definida como

$$\text{Capacidade de tamponamento: } \beta = \frac{dC_b}{dpH} = -\frac{dC_a}{dpH} \quad (8-19)$$

em que C_a e C_b são os números de mols de ácido forte e de base forte por litro necessários para produzir uma mudança de uma unidade no pH. Quanto maior for o valor de β , mais resistente à variação de pH será a solução.

A Figura 8-4a mostra o gráfico de C_b contra pH para uma solução contendo HA 0,100 F com $pK_a = 5,00$. A ordenada (C_b) é a concentração formal de base forte necessária para ser misturada com HA 0,100 F de modo a fornecer o pH indicado. Por exemplo, uma solução contendo OH^- 0,050 F mais HA 0,100 F deve ter um pH de 5,00 (desprezando-se as atividades).

A curva na Figura 8-4b, derivada da curva superior, mostra a capacidade de tamponamento para o mesmo sistema. A característica mais notável da capacidade é que ela alcança um máximo quando $pH = pK_a$, ou seja, *um tampão é mais eficaz em resistir à mudança de pH quando $pH = pK_a$* (isto é, quando $[HA] = [A^-]$).

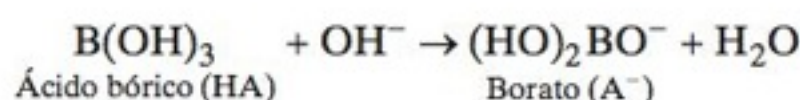
Na escolha de um tampão, *deve-se escolher um tampão cujo pK_a seja o mais próximo possível do pH desejado*. A faixa útil de pH de um tampão geralmente é considerada como sendo $pK_a \pm 1$ unidade de pH. Fora desse intervalo, não existe quantidade suficiente, nem de ácido fraco nem de base fraca, para reagir com a base ou com o ácido que foi adicionado. Evidentemente, a capacidade de tamponamento pode ser aumentada pelo aumento da concentração do tampão.

A curva da capacidade de tamponamento na Figura 8-4b continua ascendente em valores altos de pH (e em pH baixo, que não é mostrado) simplesmente porque existe uma alta concentração de OH^- em pH alto (ou H^+ em pH baixo). A adição de uma pequena quantidade de ácido ou de base a uma grande quantidade de OH^- (ou H^+) não tem um efeito muito grande no valor do pH. Uma solução de pH alto é tamponada pelo par ácido conjugado-base conjugada H_2O/OH^- . Uma solução com pH baixo é tamponada pelo par ácido conjugado-base conjugada H_3O^+/H_2O .

O pH do Tampão Depende da Força Iônica e da Temperatura

A equação de Henderson-Hasselbalch, escrita corretamente (Equação 8-18), inclui os coeficientes de atividade. O principal motivo por que o pH de um tampão não é igual ao pH observado é pelo fato de a força iônica não ser nula (0), de modo que os coeficientes de atividade não são iguais a 1. A Tabela 8-2 lista os valores de pK_a para tampões comuns, que são amplamente utilizados em bioquímica. Os valores são listados para forças iônicas 0 e 0,1 M. Se uma solução tampão tem uma força iônica mais próxima de 0,1 M do que de 0, o cálculo mais exato do pH tem que ser realizado utilizando-se um valor de pK_a correspondente a $\mu = 0,1$.

Se misturarmos 0,200 mol de ácido bórico com 0,100 mol de NaOH em 1,00 L, obtemos uma mistura 1:1 de ácido bórico e sua base conjugada com uma força iônica de 0,10 M:



Razões por que um cálculo estaria errado:

1. Os coeficientes de atividade não foram considerados.
2. A temperatura poderia não ser 25°C, a temperatura em que o pK_a está tabelado.
3. As aproximações de que $[HA] = F_{HA}$ e $[A^-] = F_{A^-}$ podem estar erradas.
4. O valor de pK_a para o tris presente na Tabela consultada regularmente provavelmente não corresponde exatamente ao que se mede no laboratório.
5. Outros íons além da espécie ácida e da espécie básica afetam o pH através de reações de pares de íons com as espécies ácida e básica.

Escolha um tampão com pK_a o mais próximo possível do pH desejado.

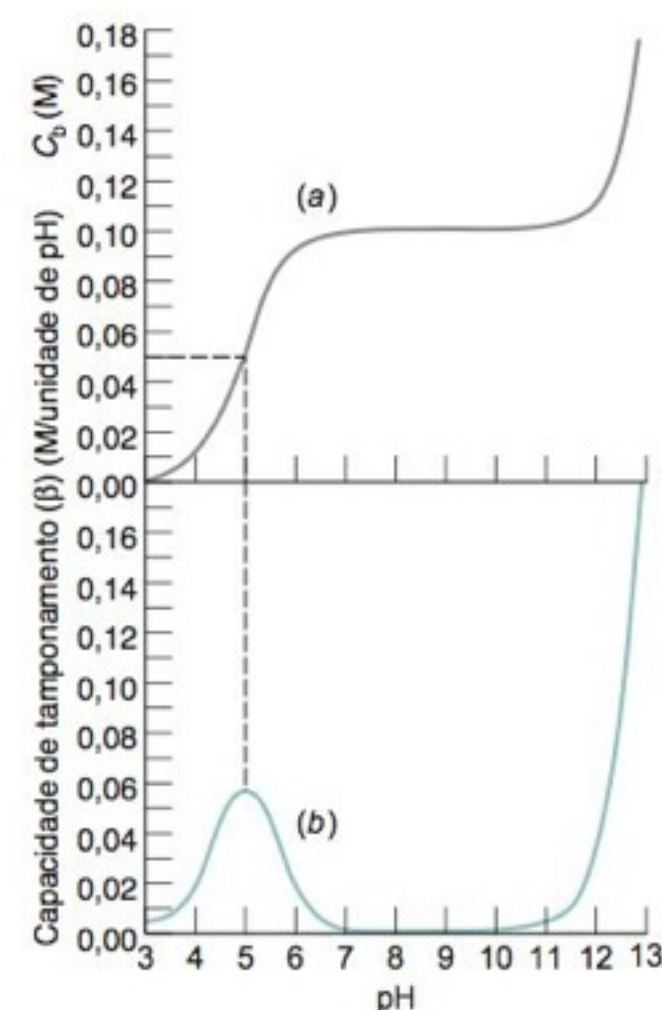


FIGURA 8-4 (a) C_b contra pH para uma solução contendo HA 0,100 F com $pK_a = 5,00$. (b) A capacidade de tamponamento contra pH, para o mesmo sistema, alcança um máximo quando $pH = pK_a$. A curva de baixo é a derivada da curva de cima.

TABELA 8-2 Estruturas e valores de pK_a para tampões comuns^{a,b,c,d}

Nome	Estrutura	pK_a^e		Massa formal	$\Delta(pK_a)/\Delta T$ (K^{-1})
		$\mu = 0$	$\mu = 0,1 \text{ m}$		
Ácido N-2-acetamidoiminodiacético (ADA)		—(CO ₂ H)	1,59	190,15	—
N-tris(hidroximetil)metilglicina (TRICINA)		2,02 (CO ₂ H)	—	179,17	—0,003
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	2,15 (pK ₁)	1,92	98,00	0,005
N,N-Bis(2-hidroxietil)glicina (BICINA)		2,23 (CO ₂ H)	—	163,17	—
ADA	(ver acima)	2,48 (CO ₂ H)	2,31	190,15	—
Ácido piperazino-N,N'-bis(2-etanossulfônico) PIPES		—(pK ₁)	2,67	302,37	—
Ácido cítrico		3,13 (pK ₁)	2,90	192,12	—0,002
Glicilglicina		3,14 (CO ₂ H)	3,11	132,12	0,000
Ácido piperazino-N,N'-bis(3-propanossulfônico) (PIPPS)		—(pK ₁)	3,79	330,42	—
Ácido piperazino-N,N'-bis(4-butanossulfônico) (PIPBS)		—(pK ₁)	4,29	358,47	—
Dicloridrato de N,N'-dietilpiperazina (DEPP-2HCl)		—(pK ₁)	4,48	215,16	—
Ácido cítrico	(ver acima)	4,76 (pK ₂)	4,35	192,12	—0,001
Ácido acético	CH ₃ CO ₂ H	4,76	4,62	60,05	0,000
Ácido N,N'-dietiltilenodiamino-N,N'-bis(3-propanossulfônico) (DESPEN)		—(pK ₁)	5,62	360,49	—
Ácido 2-(N-morfolino)etanossulfônico (MES)		6,27	6,06	195,24	—0,009
Ácido cítrico	(ver acima)	6,40 (pK ₃)	5,70	192,12	0,002
Dicloridrato de N,N,N',N'-tetraetiletilenodiamina (TEEN-2HCl)		—(pK ₁)	6,58	245,23	—
Cloridrato de 1,3-bis[tris(hidroximetil)metilamino]propano-(BIS-TRIS propano-2HCl)		6,65 (pK ₁)	—	355,26	—
ADA	(ver acima)	6,84 (NH)	6,67	190,15	—0,007

a. A forma de cada molécula vista nesta tabela é a forma protonada. Os átomos de hidrogênio ácidos são mostrados em **negrito**. Os valores de pK_a referem-se à temperatura de 25°C.

b. Diversos tampões nesta tabela são amplamente utilizados em pesquisas biomédicas devido às suas ligações relativamente fracas com íons metálicos e à sua inércia fisiológica. (C. L. Bering, *J. Chem. Ed.* **1987**, 64, 803). Em um estudo, onde os tampões MES e MOPS não têm afinidade detectável pelo íon Cu²⁺, uma impureza presente em quantidades mínimas nos tampões HEPES e HEPPS apresentou forte afinidade por esse íon, e o tampão MOPSO ligou-se estequiometricamente ao Cu²⁺ (H. E. Marsh, Y.-P. Chin, L. Sigg, R. Hari e H. Xu, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 671). Os tampões ADA, BICINA, ACES e TES têm uma certa capacidade de ligação com metais (R. Nakon e C. R. Krishnamoorthy, *Science* **1983**, 221, 749). Tampões de lutidina para a faixa de pH entre 3 e 8, com possibilidade de ligação limitada com o metal, foram descritos por U. Bips, H. Elias, M. Hauröder, G. Kleinhans, S. Pfeifer e K. J. Wannowius, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3862.

c. Alguns dados foram obtidos de R. N. Goldberg, N. Kishore e R. M. Lennen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, 31, 231. Este artigo fornece a dependência do pK_a com a temperatura.

d. A dependência dos valores de pK_a em relação à temperatura e à força iônica do meio pode ser encontrada para os seguintes tampões nas seguintes referências: HEPES – D. Feng, W. F. Koch e Y. C. Wu, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1400; MOPSO – Y. C. Wu, P. A. Berezansky, D. Feng e W. F. Koch, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1084; ACES e CHES – R. N. Roy, J. Bice, J. Greer, J. A. Carlsten, J. Smithson, W. S. Good, C. P. Moore, L. N. Roy e K. M. Kuhler, *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42, 41; TEMN, TEEN, DEPP, DESPEN, PIPES, PIPPS, PIPBS, MES, MOPS e MOBS – A. Kandegedara e D. B. Rorabacher, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 3140. Este último conjunto de tampões foi especificamente desenvolvido para apresentar uma pequena capacidade de combinação com metais (Q. Yu, A. Kandegedara, Y. Xu e D. B. Rorabacher, *Anal. Biochem.* **1997**, 253, 50).

e. A nota na margem no final da Seção 8-2 se refere à distinção entre valores de pK_a em $\mu = 0$ e $\mu = 0,1 \text{ M}$.

TABELA 8-2 (continuação) Estruturas e valores de pK_a para tampões comuns^{a,b,c,d}

Nome	Estrutura	pK_a		Massa formal	$\Delta(pK_a)/\Delta T$ (K^{-1})
		$\mu = 0$	$\mu = 0,1 \text{ m}$		
Ácido <i>N</i> -2-acetamido-2-aminoetanossulfônico (ACES)		6,85	6,75	182,20	-0,018
Ácido 3-(<i>N</i> -morfolino)-2-hidroxiopropanossulfônico (MOPSO)		6,90	—	225,26	-0,015
Cloridrato de imidazol		6,99	7,00	104,54	-0,022
PIPES	(ver acima)	7,14 (pK_2)	6,93	302,37	-0,007
Ácido 3-(<i>N</i> -morfolino)propanossulfônico (MOPS)		7,18	7,08	209,26	-0,012
Ácido fosfórico	H_3PO_4	7,20 (pK_2)	6,71	98,00	-0,002
Ácido 4-(<i>N</i> -morfolino)butanossulfônico (MOBS)		—	7,48	223,29	—
Ácido <i>N</i> -tris(hidroximetil)metil-2-aminoetanossulfônico (TES)	$(HOCH_2)_3CNH_2CH_2CH_2SO_3^-$	7,55	7,60	229,25	-0,019
Ácido <i>N</i> -2-hidroxi-etilpiperazino- <i>N'</i> -2-etanossulfônico (HEPES)		7,56	7,49	238,30	-0,012
PIPPS	(ver acima)	—(pK_2)	7,97	330,42	—
Ácido <i>N</i> -2-hidroxi-etilpiperazino- <i>N'</i> -3-propanossulfônico (HEPPS)		7,96	7,87	252,33	-0,013
Cloridrato de glicilamida		—	8,04	110,54	—
Cloridrato de tris(hidroximetil)aminometano (TRIS·HCl)	$(HOCH_2)_3CNH_3^+·Cl^-$	8,07	8,10	157,60	-0,028
TRICINA	(ver acima)	8,14 (NH)	—	179,17	-0,018
Glicilglicina	(ver acima)	8,26 (NH)	8,09	132,12	-0,026
BICINA	(ver acima)	8,33 (NH)	8,22	163,17	-0,015
PIPBS	(ver acima)	—(pK_2)	8,55	358,47	—
DEPP-2HCl	(ver acima)	—(pK_2)	8,58	207,10	—
DESPEN	(ver acima)	—(pK_2)	9,06	360,49	—
BIS-TRIS propano-2HCl	(ver acima)	9,10 (pK_2)	—	355,26	—
Amônia	NH_4^+	9,24	—	17,03	-0,031
Ácido bórico	$B(OH)_3$	9,24 (pK_1)	8,98	61,83	-0,008
Ácido cicloexilaminoetanossulfônico (CHES)		9,39	—	207,29	-0,023
TEEN-2HCl	(ver acima)	—(pK_2)	9,88	245,23	—
Ácido 3-(cicloexilamino)propanossulfônico (CAPS)		10,50	10,39	221,32	-0,028
Dicloridrato de <i>N,N,N',N'</i> -tetraetilmetilenodiamina (TEMN-2HCl)	$Et_2NHCH_2NH^+Et_2·2Cl^-$	—(pK_2)	11,01	231,21	—
Ácido fosfórico	H_3PO_4	12,35 (pK_3)	11,52	98,00	-0,009
Ácido bórico	$B(OH)_3$	12,74 (pK_2)	—	61,83	—

A mudança da força iônica altera o valor do pH.

A mudança da temperatura provoca uma mudança no valor do pH.

O que misturamos não é o que obtemos em uma solução diluída ou em valores extremos de pH.

Encontramos para o ácido bórico na Tabela 8-2 que $pK_a = 9,24$ em $\mu = 0$ e $pK_a = 8,98$ em $\mu = 0,1$ M. Prevemos que o pH de uma mistura 1:1 de ácido bórico e borato terá pH próximo de 9,24 em força iônica baixa e próximo de 8,98 em $\mu = 0,1$ M. Como outro exemplo do efeito da força iônica consideramos uma solução estoque 0,5 M de tampão fosfato. Essa solução tem um pH = 6,6 e quando é diluída para 0,05 M o pH aumenta para 6,9 – um efeito bem significativo.

Para quase todos os problemas neste livro usamos os valores de pK_a em $\mu = 0$. Somente quando não há nenhum valor de pK_a listado em $\mu = 0$, usamos o pK_a para $\mu = 0,1$ M.

O pK_a dos tampões varia com a temperatura, conforme indicado na última coluna da Tabela 8-2. O tris possui uma dependência excepcionalmente grande, cerca de $-0,028$ unidade de pK_a por grau, próximo da temperatura ambiente. Uma solução de tris feita para um pH 8,07 a 25°C, terá um pH $\approx 8,7$ a 4°C e um pH $\approx 7,7$ a 37°C.

Quando o que Misturamos Não É o que Obtemos

Em uma solução diluída, ou em valores extremos de pH, as concentrações de HA e A^- em solução não são iguais às suas concentrações formais. Suponha que misturemos F_{HA} mols de HA e F_{A^-} mols do sal Na^+A^- . Os balanços de carga e de massa são

$$\text{Balanço de massa:} \quad F_{HA} + F_{A^-} = [HA] + [A^-]$$

$$\text{Balanço de carga:} \quad [Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [O^-]$$

Substituindo $[Na^+] = F_{A^-}$ e resolvendo algebricamente, temos as equações

$$[HA] = F_{HA} - [H^+] + [OH^-] \quad (8-20)$$

$$[A^-] = F_{A^-} + [H^+] - [OH^-] \quad (8-21)$$

Até agora, admitimos que $[HA] \approx F_{HA}$ e $[A^-] \approx F_{A^-}$, e utilizamos esses valores na equação de Henderson-Hasselbalch. Um procedimento mais rigoroso é utilizar as Equações 8-20 e 8-21. Veremos, que se F_{HA} ou F_{A^-} for pequeno, ou se $[H^+]$ ou $[OH^-]$ for grande, as aproximações $[HA] \approx F_{HA}$ e $[A^-] \approx F_{A^-}$ não são válidas. Em soluções ácidas, $[H^+] \gg [OH^-]$, logo $[OH^-]$ pode ser ignorada nas Equações 8-20 e 8-21. Em soluções básicas, $[H^+]$ pode ser desprezada.

EXEMPLO Um Tampão Diluído Preparado a Partir de um Ácido Moderadamente Forte

Qual será o pH se 0,010 0 mol de HA (com $pK_a = 2,00$) e 0,010 0 mol de A^- são dissolvidos em água, completando-se o volume até 1,00 L de solução?

Solução Como a solução será ácida ($pH \approx pK_a = 2,00$), podemos desprezar $[OH^-]$ nas Equações 8-20 e 8-21. Substituindo-se $[H^+] = x$ nas Equações 8-20 e 8-21, usamos a equação de K_a para determinarmos $[H^+]$:

$$\begin{aligned} & \begin{array}{c} HA \\ 0,10 \quad 0-x \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} H^+ \\ x \end{array} + \begin{array}{c} A^- \\ 0,010 \quad 0+x \end{array} \\ K_a &= \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x)(0,010 \quad 0 + x)}{(0,10 \quad 0 - x)} = 10^{-2,00} \\ \Rightarrow x &= 0,004 \quad 14 \text{ M} \quad \Rightarrow \text{pH} = -\log[H^+] = 2,38 \end{aligned} \quad (8-22)$$

O pH é 2,38 em vez de 2,00. As concentrações de HA e de A^- não são as que misturamos:

$$\begin{aligned} [HA] + F_{HA} - [H^+] &= 0,005 \quad 86 \text{ M} \\ [A^-] + F_{A^-} - [H^+] &= 0,014 \quad 1 \text{ M} \end{aligned}$$

Neste exemplo, HA é muito forte e as concentrações de HA e A^- são muito baixas para que sejam iguais às suas concentrações formais.

Teste a Você Mesmo Determine o pH se $pK_a = 3,00$ em vez de 2,00. A resposta fez sentido? (*Resposta: 3,07*)

A equação de Henderson-Hasselbalch (com os coeficientes de atividade) *sempre* é válida, porque é apenas uma outra forma de se escrever a expressão de equilíbrio de K_a . As aproximações $[HA] \approx F_{HA}$ e $[A^-] \approx F_{A^-}$ é que nem sempre são válidas.

Em resumo, um tampão consiste em uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada. O tampão é mais útil quando $pH \approx pK_a$. Em uma faixa razoável de concentração, o pH de um

O HA nessa solução está mais que 40% dissociado. O ácido é muito forte para que aproximação $[HA] \approx F_{HA}$ seja válida.

tampão é praticamente independente da concentração. Um tampão resiste a mudanças no pH porque reage com os ácidos ou bases adicionados. Se muito ácido ou base for adicionado, o tampão será totalmente consumido e não resistirá mais às mudanças de pH.

EXEMPLO



Usando a Ferramenta do Excel Atingir Meta e Como Dar Nome às Células

Mostramos no final do Capítulo 7 que a função Atingir meta permite determinar soluções para equações numéricas. Ao resolvermos a Equação 8-22, fizemos a conveniente aproximação de que $[H^+] \gg [OH^-]$ e desprezamos $[OH^-]$. Com a função Atingir meta é fácil usar as Equações 8-20 e 8-21, sem termos que recorrer a aproximações.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+](F_{A^-} - [H^+] - [OH^-])}{F_{HA} - [H^+] + [OH^-]} \quad (8-23)$$

A planilha eletrônica vista a seguir ilustra o uso da função Atingir meta e mostra como é possível nomear-se as células, o que facilita a identificação das fórmulas que são usadas. Na coluna A entramos com os dísticos que identificam K_a , K_w , F_{HA} , $F_A (= F_{A^-})$, $H (= [H^+])$ e $OH (= [OH^-])$. Escreva os valores numéricos de K_a , K_w , F_{HA} e F_A nas células B1:B4. Na célula B5, entraremos com um primeiro valor estimado para $[H^+]$.

	A	B	C	D	E
1	Ka =	0,01		Quociente reacional	
2	Kw =	1.00E-14		para Ka =	
3	FHA =	0,01		$[H^+][A^-]/[HA] =$	
4	FA =	0,01		0,00122222	
5	H =	1,000E-03	<-H varia com Atingir meta até que D4 = Ka		
6	OH = Kw/H =	1E-11		$D4 = H*(FA + H - OH)/(FHA - H + OH)$	
7	pH = -log(H) =	3,00			

Desejamos agora dar nomes às células de B1 a B6. No Excel 2007, selecionamos a célula B1, vamos para a guia Fórmula e clicamos em Definir Nome. Abre-se uma janela que perguntará se você quer usar o nome “Ka” que aparece na célula A1. Se gostar desse nome clique OK. Agora, quando você selecionar a célula B1, o nome na parte superior esquerda da planilha mostra Ka em vez de B1. Nas versões anteriores do Excel, selecionamos a célula B1, vamos para o menu Inserir, selecionamos Nome e então Definir. Por meio desse procedimento, nomeamos as outras células na coluna B: “Kw”, “FHA”, “FA”, “H” e “OH”. Agora, quando você quiser escrever uma fórmula correspondente à célula B2, pode escrever Kw em vez de B2. Kw passa a ser uma referência absoluta para a célula \$B\$2.

Na célula B6, entre com a fórmula “=Kw/H” e o Excel retorna o valor 1E-11 para $[OH^-]$. A utilidade em nomear as células é que é bem mais fácil entender “=Kw/H” do que “=\$B\$2/\$B\$5”. Na célula B7, entre com a fórmula “=-log(H)” para o valor do pH.

Na célula D4 escreva “=H*(FA+H-OH)/(FHA-H+OH)”, que é o quociente na Equação 8-23. O Excel retorna o valor 0,001 222, baseado na suposição $[H^+] = 0,001$ que foi escrita na célula B5.

Agora usamos a função Atingir meta para variar o valor de $[H^+]$ na célula B5 até que o quociente reacional na célula D4 seja igual a 0,01, que é o valor de K_a . Antes de usar a função Atingir Meta no Excel 2007, clique no botão do Microsoft Office no canto superior esquerdo da planilha, clique em Opções do Excel e então em Fórmulas. Fixe Número máximo de alterações em um número pequeno, por exemplo, 1e-20, para obter uma resposta com grande precisão. Para executar Atingir meta, vá para a guia Dados, clique em Análise de Hipótese e então selecione Atingir Meta. Na janela que se abre, especifique para a célula D4 o valor 0,01 variando a célula B5. Clique OK e o Excel varia a célula B5 até que o valor $[H^+] = 4,142 \times 10^{-3}$ dê um quociente de reação de 0,01 na célula D4. Valores da estimativa inicial para H diferentes daquele que foi proposto podem gerar soluções negativas ou fazer com que não haja convergência para a solução final do problema. Existe apenas um único valor positivo de H que satisfaz a Equação 8-23. Para versões anteriores do Excel, no menu Ferramentas, selecione Opções e vá para o item Cálculo. No campo Número máximo de alterações insira o valor 1e-20. No menu Ferramentas selecione Atingir meta e proceda conforme descrito anteriormente.

Teste a Você Mesmo Determine H se $K_a = 0,001$. (Resposta: $H = 8,44 \times 10^{-4}$, pH = 3,07)

Termos Importantes

ácido forte	constante de dissociação	equação de Henderson-	ácido)
ácido fraco	ácida, K_a	Hasselbalch	par conjugado ácido-base
base forte	constante de hidrólise da	grau de associação, α (de uma	pK
base fraca	base, K_b	base)	tampão
capacidade de tamponamento	eletrólito fraco	grau de dissociação, α (de um	

Resumo

Ácidos ou bases fortes. Para concentrações razoáveis ($\geq 10^{-6}$ M), os valores de pH ou pOH podem ser obtidos diretamente da concentração formal do ácido ou da base. Quando a concentração está próxima de 10^{-7} M, usamos o tratamento sistemático do equilíbrio para calcular o pH. Em concentrações ainda mais baixas, o pH é 7,00, valor controlado pela autoprotólise do solvente.

Ácidos fracos. Para a reação $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, escrevemos e resolvemos a equação $K_a = x^2/(F - x)$, em que $[H^+] = [A^-] = x$ e $[HA] = F - x$. O grau de dissociação é dado por $\alpha = [A^-]/([HA] + [A^-]) = x/F$. O termo pK_a é definido como $pK_a = -\log K_a$.

Bases fracas. Para a reação $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$, escrevemos e resolvemos a equação $K_b = x^2/(F - x)$, em que $[OH^-] = [BH^+] = x$ e $[B] = F - x$. O ácido conjugado da base fraca é um ácido fraco, e a base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca. Para um par conjugado ácido-base, $K_a \cdot K_b = K_w$.

Tampões. Um tampão é uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada. Ele é capaz de resistir a mudanças no pH, pois

reage com o ácido ou a base que foi adicionada. O pH é dado pela equação de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

onde pK_a se aplica às espécies no denominador. As concentrações de HA e A^- são praticamente as mesmas que foram usadas para preparar a solução. O pH de um tampão tende a ser independente da diluição, mas a capacidade de tamponamento aumenta com o aumento da concentração do tampão. A capacidade máxima de um tampão é em $pH = pK_a$, e a faixa útil é $pH = pK_a \pm 1$.

A base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca. Quanto mais fraco for o ácido, mais forte será a base. No entanto, se um membro de um par conjugado for fraco, o seu conjugado também o será. A relação entre K_a de um ácido e K_b de sua base conjugada em solução aquosa é $K_a \cdot K_b = K_w$. Quando um ácido (ou base) forte é adicionado a uma base (ou ácido) fraca, eles tendem a reagir entre si completamente.

Exercícios

8-A. Utilizando os coeficientes de atividade de maneira correta, determine o pH de uma solução de NaOH $1,0 \times 10^{-2}$ M.

8-B. Sem usar atividades, calcule o pH de

(a) uma solução de HBr $1,0 \times 10^{-8}$ M

(b) uma solução de H_2SO_4 $1,0 \times 10^{-8}$ M (o H_2SO_4 se dissocia completamente em $2H^+$ mais SO_4^{2-} nesta concentração baixa.)

8-C. Qual é o pH de uma solução preparada pela dissolução de 1,23 g de 2-nitrofenol (MF 139,11) em 0,250 L?

8-D. O pH de uma solução de *o*-cresol 0,010 M é 6,16. Determine o pK_a para este ácido fraco.



8-E. Calcule o valor limite do grau de dissociação (α) de um ácido fraco ($pK_a = 5,00$), quando a concentração de HA se aproxima de zero. Repita o mesmo cálculo para $pK_a = 9,00$.

8-F. Encontre o pH de uma solução de butanoato de sódio 0,050 M (o sal de sódio do ácido butanoico, também chamado de ácido butírico).

8-G. O pH de uma solução de etilamina 0,10 M é 11,82.

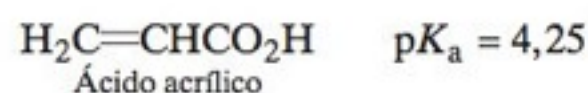
(a) Sem consultar o Apêndice G, determine K_b para a etilamina.

(b) Utilizando os resultados de (a), calcule o pH de uma solução de cloreto de etilamônio 0,10 M.

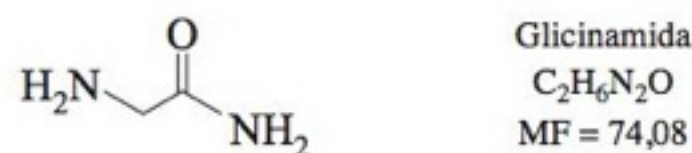
8-H. Qual das seguintes bases é mais adequada para se preparar um tampão de pH 9,00? (i) NH_3 (amônia, $K_b = 1,76 \times 10^{-5}$); (ii)

$C_6H_5NH_2$ (anilina, $K_b = 3,99 \times 10^{-10}$); (iii) H_2NNH_2 (hidrazina, $K_b = 1,05 \times 10^{-6}$); (iv) C_5H_5N (piridina, $K_b = 1,58 \times 10^{-9}$).

8-I. Uma solução contém 63 pares conjugados ácido-base diferentes. Entre eles estão o ácido acrílico e o íon acrilato, com a razão em equilíbrio $[acrilato]/[ácido acrílico] = 0,75$. Qual é o pH da solução?



8-J. (a) Determine o pH de uma solução preparada pela dissolução de 1,00 g de cloridrato de glicinamida (Tabela 8-2) mais 1,00 g de glicinamida em 0,100 L.



(b) Quantos gramas de glicinamida devem ser adicionadas a 1,00 g de cloridrato de glicinamida para se obter 100 mL de solução com pH 8,00?

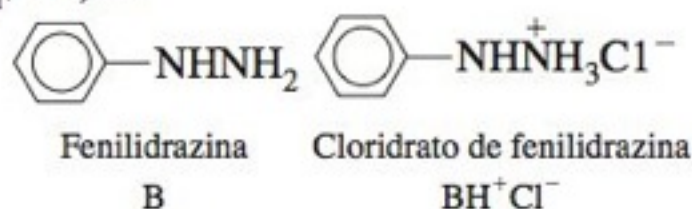
(c) Qual deve ser o pH se à solução em (a) forem misturados 5,00 mL de HCl 0,100 M?

(d) Qual deve ser o pH se à solução em (c) forem misturados 10,00 mL de NaOH 0,100 M?

(e) Qual deve ser o pH se à solução em (a) forem misturados 90,46 mL de NaOH 0,100 M? (Essa é a quantidade exata de NaOH necessária para neutralizar o cloridrato de glicinamida.)

8-K. Uma solução com uma força iônica de 0,10 M, contendo fenilhidrazina 0,010 M, tem um pH de 8,13. Utilizando os coeficientes de atividade corretamente, determine o pK_a para o íon

fenilidrazíno encontrado no cloridrato de fenilidrazina. Suponha que $\gamma_{\text{BH}^+} = 0,80$.



Problemas

Ácidos e Bases Fortes

8-1. Por que a água não se dissocia para produzir $\text{H}^+ 10^{-7} \text{ M}$ e $\text{OH}^- 10^{-7} \text{ M}$ quando alguma quantidade de HBr é adicionada?

8-2. Calcule o pH de (a) uma solução de HBr $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; (b) uma solução de KOH $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$.

8-3. Calcule o pH de uma solução de HClO_4 $5,0 \times 10^{-8} \text{ M}$. Que fração do total de H^+ nessa solução é proveniente da dissociação da água?

8-4. (a) O pH medido para uma solução de HCl $0,100 \text{ M}$, a 25°C , é $1,092$. A partir desta informação, calcule o coeficiente de atividade do H^+ e compare sua resposta com a que aparece na Tabela 7-1.

(b) O pH medido de uma solução de HCl $0,010 \text{ M}$ + KCl $0,090 \text{ M}$, a 25°C , é $2,102$. A partir dessa informação, calcule o coeficiente de atividade do H^+ nessa solução.

(c) As forças iônicas das soluções em (a) e (b) são as mesmas. O que você pode concluir sobre a dependência dos coeficientes de atividade em relação aos íons em uma solução?

Equilíbrios Envolvendo Ácidos Fracos

8-5. Escreva a reação química cuja constante de equilíbrio é

(a) K_a para o ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$

(b) K_b para o íon benzoato, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$

(c) K_b para a anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

(d) K_a para o íon anilínio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$

8-6. Determine o pH e o grau de dissociação (α) de uma solução $0,100 \text{ M}$ do ácido fraco HA com $K_a = 1,00 \times 10^{-5}$.

8-7. $\text{BH}+\text{ClO}_4^-$ é um sal formado a partir da base B ($K_b = 1,00 \times 10^{-4}$) e do ácido perclórico. Ele se dissocia em BH^+ , um ácido fraco, e em ClO_4^- , que não é um ácido nem uma base. Determine o pH de uma solução de $\text{BH}+\text{ClO}_4^-$ $0,100 \text{ M}$.

8-8. Determine o pH e as concentrações de $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ e $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ em uma solução de cloreto de trimetilamônio $0,060 \text{ M}$.

8-9. Utilize o quociente de reação, Q , para explicar por que o grau de dissociação de um ácido fraco, HA, aumenta quando a solução é diluída por um fator de 2.

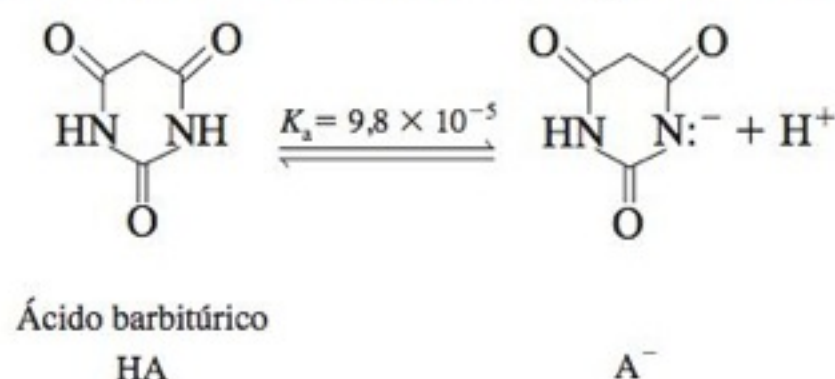
8-10. Quando um ácido fraco é fraco e quando um ácido fraco é forte? Mostre que o ácido fraco HA está 92% dissociado quando dissolvido em água se a concentração formal for um décimo de K_a ($F = K_a/10$). Mostre que a fração de dissociação é de 27% quando $F = 10K_a$. Em que concentração formal o ácido estará 99% dissociado? Compare sua resposta com a curva da esquerda na Figura 8-2.

8-L. Prepare uma planilha eletrônica semelhante àquela mostrada no final desse capítulo usando a função Atingir meta para determinar o pH de $1,00 \text{ L}$ de uma solução contendo $0,030 \text{ mol}$ de HA ($\text{p}K_a = 2,50$) e $0,015 \text{ mol}$ de NaA. Qual seria o valor do pH calculado se fizemos as aproximações $[\text{HA}] = 0,030$ e $[\text{A}^-] = 0,015$?

8-11. Uma solução de ácido benzoico $0,045 \text{ M}$ tem um pH de $2,78$. Calcule o $\text{p}K_a$ para este ácido.

8-12. Uma solução de HA $0,045 \text{ M}$ está $0,60\%$ dissociada. Calcule o $\text{p}K_a$ para esse ácido.

8-13. O ácido barbitúrico se dissocia da seguinte maneira:

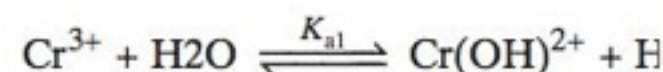


(a) Calcule o pH e o grau de dissociação de uma solução de ácido barbitúrico $10^{-2,00} \text{ M}$.

(b) Calcule o pH e o grau de dissociação de uma solução de ácido barbitúrico $10^{-10,00} \text{ M}$.

8-14. Utilizando os coeficientes de atividade, calcule o pH e o grau de dissociação de uma solução de hidroxibenzeno (fenol) $50,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ em LiBr $0,050 \text{ M}$. Considere que o tamanho do $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ é de 600 pm .

8-15. O íon Cr^{3+} é ácido devido à reação de hidrólise



[Outras reações que se passam nesse sistema produzem $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$.] Determine o valor de K_{a1} na Figura 6-8. Considerando somente a reação de K_{a1} , calcule o pH do $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ $0,010 \text{ M}$. Que fração de cromo está presente na forma de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$?

8-16. A partir da constante de dissociação do HNO_3 , a 25°C , no Boxe 8-1, determine as porcentagens de dissociação nas soluções de HNO_3 $0,100 \text{ M}$ e $1,00 \text{ M}$.

8-17. Atingir Meta do Excel. Resolva a equação $x^2/(F-x) = K$ por meio da função Atingir meta. Fixe um valor de x na célula A4 e calcule $x^2/(F-x)$ na célula B4. Use a função Atingir meta para variar o valor de x até que $x^2/(F-x)$ seja igual a K . Use sua planilha para verificar sua resposta para o Problema 8-6.

	A	B
1	Utilização de Atingir Meta do Excel	
2		
3	$x =$	$x^2/(F-x) =$
4	0,01	1,1111E-03
5	$F =$	
6	0,1	

Equilíbrios Envolvendo Bases Fracas

8-18. Compostos covalentes geralmente possuem pressão de vapor maior que os compostos iônicos. O odor “desagradável” de peixe resulta das aminas presentes no peixe. Explique por que espremer limão (que é ácido) sobre o peixe reduz o odor desagradável (e o gosto).

8-19. Determine o pH e o grau de associação (α) de uma solução 0,100 M de uma base fraca B com $K_b = 1,00 \times 10^{-5}$.

8-20. Determine o pH e as concentrações de $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ e $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ em uma solução de trimetilamina 0,060 M.

8-21. Calcule o pH de uma solução de NaCN 0,050 M.

8-22. Calcule o grau de associação (α) para as soluções de acetato de sódio $1,00 \times 10^{-1}$, $1,00 \times 10^{-2}$ e $1,00 \times 10^{-12}$ M. O valor de α aumenta ou diminui com a diluição?

8-23. Uma solução 0,10 M de uma base apresenta pH = 9,28. Determine o K_b para essa base.

8-24. Uma solução de uma base 0,10 M está 2,0% hidrolisada ($\alpha = 0,020$). Calcule o valor de K_b .

8-25. Mostre que o limite do grau de associação de uma base fraca em água quando a concentração da base se aproxima de 0 é $\alpha = 10^7 K_b / (1 + 10^7 K_b)$. Determine o valor limite de α quando $K_b = 10^{-4}$ e $K_b = 10^{-10}$.

Tampões

8-26. Descreva como preparar 100 mL de um tampão acetato 0,200 M, de pH 5,00, a partir do ácido acético puro e de soluções contendo HCl ~3 M e NaOH ~3 M.

8-27. Por que o pH de um tampão é praticamente independente da concentração?

8-28. Por que a capacidade de tamponamento aumenta com o aumento da concentração do tampão?

8-29. Por que a capacidade de tamponamento aumenta quando uma solução se torna muito ácida (pH ≈ 1) ou muito básica (pH ≈ 13)?

8-30. Por que a capacidade de tamponamento é máxima quando pH = pK_a?

8-31. Explique o seguinte enunciado: a equação de Henderson-Hasselbalch (com os coeficientes de atividade) é *sempre* verdadeira; o que pode não estar correto são os valores de $[A^-]$ e $[HA]$ que usamos na equação.

8-32. Qual dos seguintes ácidos é mais adequado para preparar um tampão de pH 3,10? (i) peróxido de hidrogênio; (ii) ácido propanoico; (iii) ácido cianoacético; (iv) ácido 4-aminobenzenossulfônico.

8-33. Um tampão foi preparado pela dissolução de 0,100 mol do ácido fraco HA ($K_a = 1,00 \times 10^{-5}$) mais 0,050 mol de sua base conjugada Na⁺A⁻ em 1,00 L. Determine o pH.

8-34. Escreva a equação de Henderson-Hasselbalch para uma solução de ácido fórmico. Calcule o quociente $[\text{HCO}_2^-]/[\text{HCO}_2\text{H}]$ em (a) pH = 3,000; (b) pH = 3,744; (c) pH = 4,000.

8-35. Calcule o quociente $[\text{HCO}_2^-]/[\text{HCO}_2\text{H}]$ em pH = 3,744 se a forma iônica é 0,1 M utilizando a constante de equilíbrio efetiva listada para $\mu = 0,1$ no Apêndice G.

8-36. Sabendo que o pK_b para o íon nitrito (NO_2^-) é 10,85, calcule o quociente $[\text{HNO}_2]/[\text{NO}_2^-]$ em uma solução de nitrito de sódio em (a) pH 2,00; (b) pH 10,00.

8-37. (a) Você precisaria de NaOH ou de HCl para trazer o pH de uma solução de HEPES 0,050 0 M (Tabela 8-2) para 7,45?

(b) Descreva o procedimento para a preparação de 0,250 L de uma solução de HEPES 0,050 0 M, pH 7,45.

8-38. Quantos mililitros de HNO_3 0,246 M devem ser adicionados a 213 mL de uma solução de 2,2'-bipiridina 0,00666 M para se alcançar um pH de 4,19?

8-39. (a) Escreva as reações químicas cujas constantes de equilíbrio são K_b e K_a para o imidazol e o cloridrato de imidazol, respectivamente.

(b) Calcule o pH de uma solução preparada pela mistura de 1,00 g de imidazol com 1,00 g de cloridrato de imidazol e diluindo a 100,0 mL.

(c) Calcule o pH da solução se 2,30 mL de uma solução de HClO_4 1,07 M são adicionados.

(d) Quantos mililitros de uma solução de HClO_4 1,07 M devem ser adicionados a 1,00 g de imidazol para se obter um pH de 6,993?

8-40. Calcule o pH de uma solução preparada pela mistura de 0,080 0 mol de ácido cloroacético mais 0,040 0 mol de cloroacetato de sódio em 1,00 L de água.


(a) Inicialmente faça os cálculos admitindo que as concentrações de HA e de A⁻ são iguais às suas concentrações formais.

(b) A seguir faça o cálculo utilizando os valores reais de $[HA]$ e $[A^-]$ na solução.


(c) Utilizando primeiro o seu raciocínio e depois a equação de Henderson-Hasselbalch, determine o pH de uma solução preparada pela dissolução de todas as espécies seguintes em um béquer contendo um volume total de 1,00 L: 0,180 mol de $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 0,020 mol de $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$, 0,080 mol de HNO_3 e 0,080 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Admita que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se dissocia completamente.

8-41. Calcule quantos mililitros de uma solução de KOH 0,626 M devem ser adicionados a 5,00 g de MOBS (Tabela 8-2) para se ter uma solução de pH 7,40.

8-42. (a) Use as Equações 8-20 e 8-21 para encontrar as concentrações de HA e A⁻ em uma solução preparada com a mistura de 0,002 00 mol de ácido acético mais 0,004 00 mol de acetato de sódio em 1,00 L de água.

(b)  Após os cálculos que foram feitos à mão no item (a), utilize a função Atingir meta para determinar as mesmas respostas.

8-43. (a) Calcule o pH de uma solução preparada com a mistura de 0,010 0 mol da base B ($K_b = 10^{-2,00}$) com 0,0200 mol de BH^+Br^- e diluindo a 1,00 L. Primeiro, calcule o pH admitindo que $[B] = 0,010$ 0 M e $[\text{BH}^+] = 0,020$ 0 M. Compare a resposta com o pH calculado sem essa suposição.

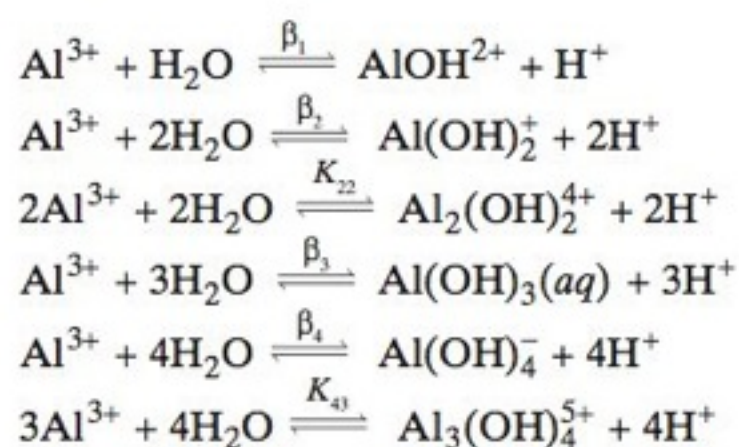
(b)  Após os cálculos no item (a), que foram feitos à mão, utilize a função Atingir meta a fim de determinar as mesmas respostas.

8-44. Efeito da força iônica sobre o pK_a . O K_a para o tampão $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ é

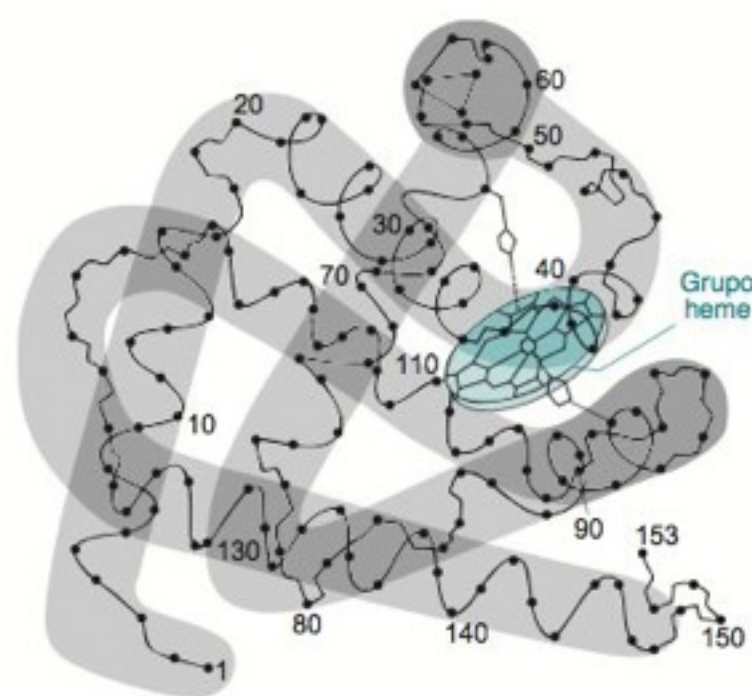
$$K_a = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]\gamma_{HPO_4^{2-}}\gamma_{H^+}}{[H_2PO_4^-]\gamma_{H_2PO_4^-}} = 10^{-7,20}$$

Se você misturar $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} em uma razão molar 1:1 e força iônica 0, o pH é 7,20. Usando os coeficientes de atividade da Tabela 7-1, determine o pH da mistura 1:1 de $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} em uma força iônica 0,10. Lembre que $pH = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log[H^+]\gamma_{H^+}$.

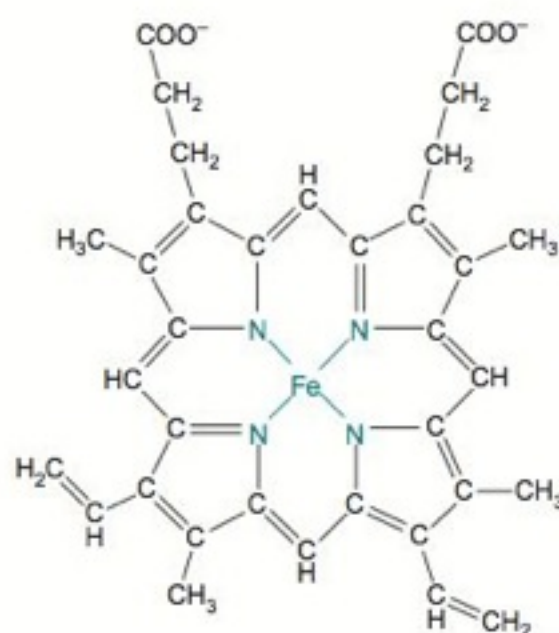
8-45. Tratamento sistemático do equilíbrio. A acidez do íon Al^{3+} é determinada pelas reações vistas a seguir. Escreva todas as equações necessárias para determinar o pH de uma solução de $Al(ClO_4)_3$ na concentração formal F.



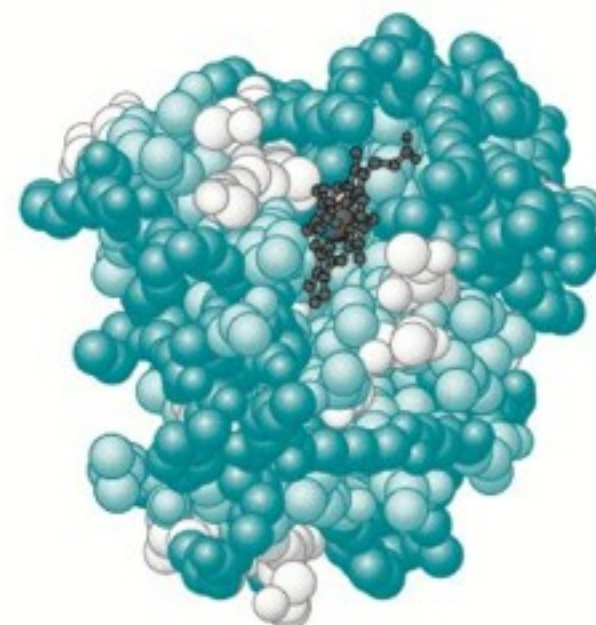
AS PROTEÍNAS SÃO ÁCIDOS E BASES POLIPRÓTICAS



(a) Esqueleto da mioglobina



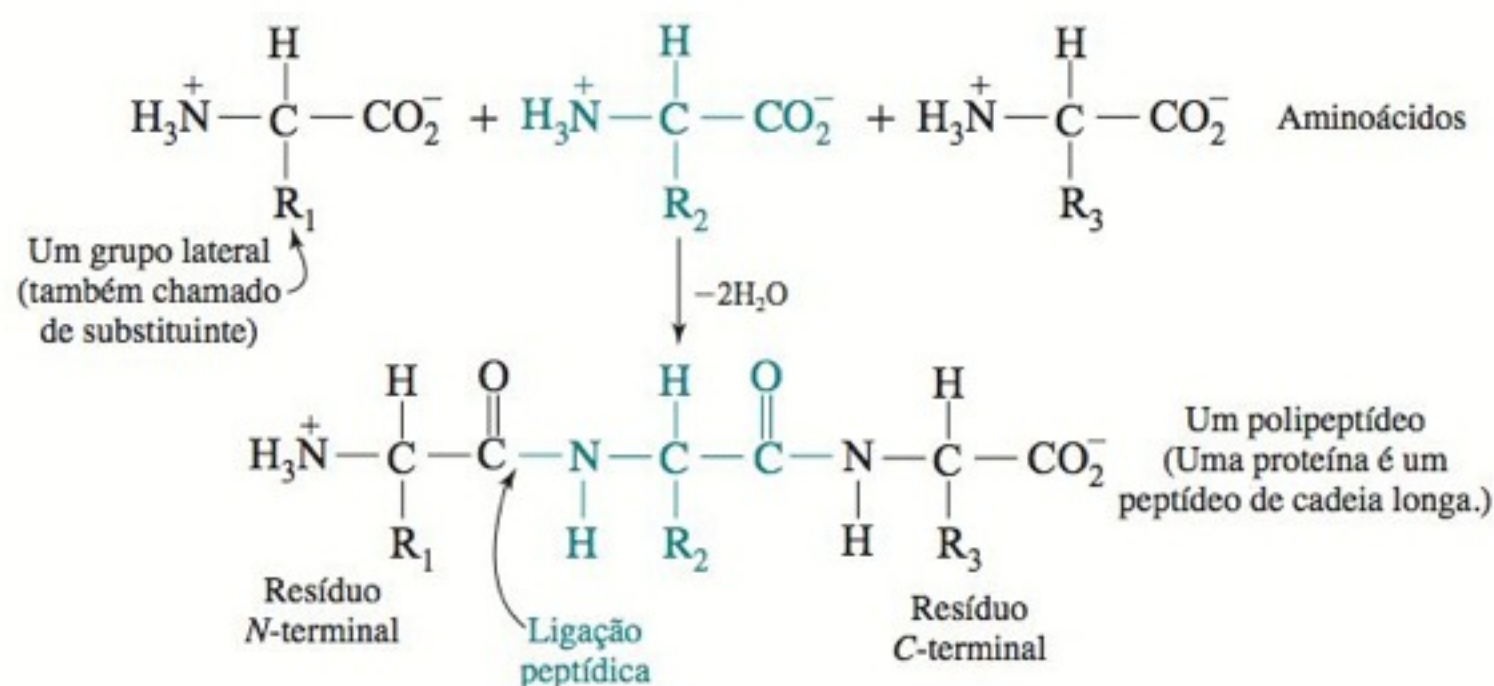
(b) Estrutura da heme



(c) Modelo espaço preenchido da mioglobina

(a) O esqueleto polipeptídico da proteína mioglobina, que armazena oxigênio no tecido muscular. Para maior clareza, os grupos substituintes (grupos R da Tabela 9-1) não são apresentados na figura. O grupo heme, plano, localizado no lado direito da proteína contém um átomo de ferro que pode se ligar ao O_2 , ao CO e a outras moléculas pequenas. [De M. F. Perutz, "The Hemoglobin Molecule". Copyright © 1964 by Scientific American, Inc.] (b) Estrutura da heme. (c) Modelo espaço preenchido da mioglobina, onde os aminoácidos carregados contendo substituintes ácidos ou básicos estão em verde-escuro e os aminoácidos hidrofóbicos (não polares, têm aversão à água) estão em verde-claro. Os aminoácidos em branco são hidrofílicos (polares, têm afinidade pela água), mas não estão carregados. A superfície dessa proteína solúvel em água é dominada por grupos carregados e hidrofílicos. [De J. M. Berg, J. L. Tymoczko e L. Stryer, *Biochemistry*, 5th ed. (New York: Freeman, 2002).]

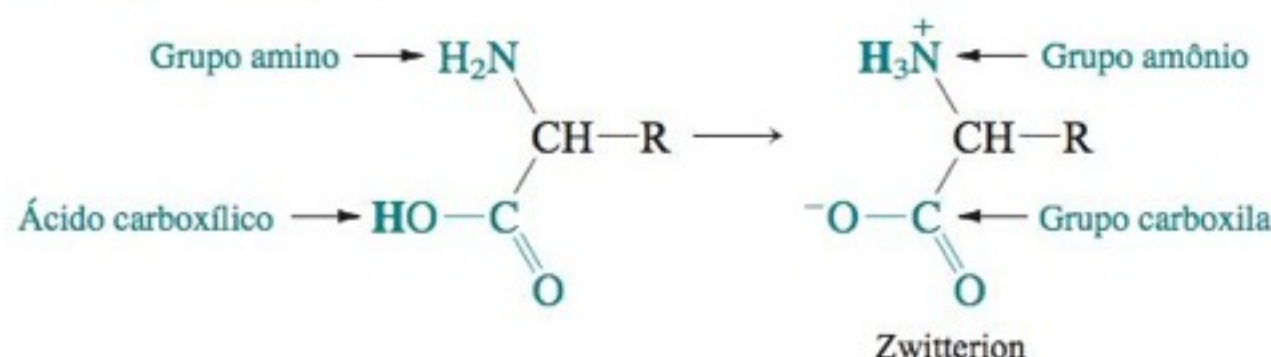
As proteínas desempenham diferentes funções biológicas, como, por exemplo, suporte estrutural, catálise de reações químicas, resposta imunológica a substâncias estranhas, transporte de moléculas através de membranas e controle da expressão genética. A estrutura tridimensional e a função de uma proteína são determinadas pela sequência dos *aminoácidos* a partir dos quais a proteína é formada. O diagrama visto na figura a seguir mostra como os aminoácidos estão ligados entre si para formarem um *polipeptídeo*. Dos 20 aminoácidos comuns, três possuem substituintes de caráter básico e quatro possuem substituintes ácidos. A mioglobina, vista anteriormente, se enovela em diversas regiões helicoidais que controlam o acesso do oxigênio e de outras moléculas pequenas ao grupo heme, cuja função é armazenar O_2 nas células dos músculos. Dos 153 aminoácidos existentes na mioglobina das baleias, 35 possuem grupos substituintes de caráter básico e 23, substituintes de caráter ácido.



Ácidos e base **polipróticos** são aqueles que podem doar ou receber mais de um próton. Após o estudo de sistemas **dipróticos** (com dois grupos ácidos ou básicos), a extensão para três ou mais sítios ácidos é simples de se entender. Para isso, fazemos uma análise qualitativa do sistema como um todo e refletimos sobre quais espécies serão dominantes em um determinado valor de pH.

9-1 Ácidos e Bases Dipróticos

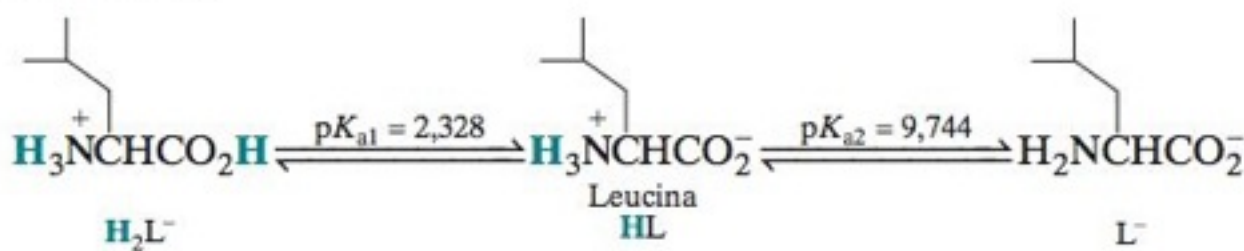
Os **aminoácidos** são os constituintes estruturais das proteínas. Eles apresentam um grupo ácido carboxílico, um grupo amino básico e um grupo substituinte variável, denominado R. O grupo carboxila é um ácido mais forte que o grupo amônio. Portanto, a forma não ionizada sofre um rearranjo espontâneo para formar o **zwitterion**, o qual apresenta tanto sítios positivos quanto negativos:



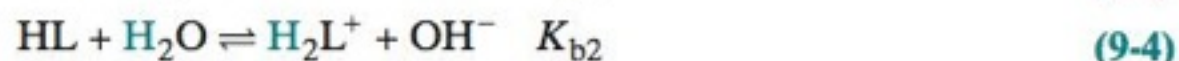
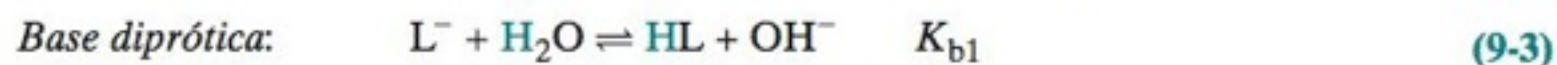
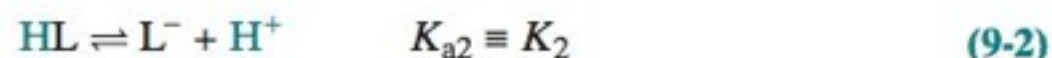
Em pH baixo, tanto o grupo amônio quanto o grupo carboxila estão protonados. Em pH elevado, nenhum dos dois está protonado. Os valores das constantes de dissociação ácida dos aminoácidos podem ser vistos na Tabela 9-1, onde cada composto está apresentado em sua forma totalmente protonada.

Zwitterions são estabilizados em solução aquosa pela interação do —NH_3^+ e do —CO_2^- com a água. O zwitterion é também a forma estável do aminoácido no estado sólido, onde ligações hidrogênio ocorrem entre —NH_3^+ e —CO_2^- de moléculas vizinhas. Em fase gasosa, não há moléculas nas vizinhanças para estabilizar as cargas, predominando, então, a estrutura não ionizada da Figura 9-1, com ligações hidrogênio intramoleculares entre o —NH_2 e o oxigênio da carboxila.

Na nossa discussão vamos considerar como exemplo específico o aminoácido leucina, simbolizado por HL.



As constantes de equilíbrio referem-se às seguintes reações:



É importante lembrar que as relações entre as constantes de equilíbrio ácida e básica são

Relações entre K_a e K_b : $K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w \quad (9-5)$

$K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w \quad (9-6)$

Vamos agora calcular o pH e a composição das soluções de H_2L^+ 0,050 0 M, de HL 0,050 0 M e de L^- 0,050 0 M. Os métodos são gerais; eles não dependem do tipo de carga dos ácidos e das bases. Isto é, podemos utilizar o mesmo procedimento para encontrar o pH do ácido diprótico H_2A , onde A pode ser uma espécie química qualquer, ou então do H_2L^+ , onde HL é a leucina.

A Forma Ácida, H_2L^+

O cloridrato de leucina contém a espécie protonada, H_2L^+ , que pode se dissociar duas vezes (Reações 9-1 e 9-2). Como $K_1 = 4,70 \times 10^{-3}$, H_2L^+ é um ácido fraco. O HL é um ácido ainda mais fraco, pois $K_2 = 1,80 \times 10^{-10}$. A espécie H_2L^+ se dissocia parcialmente e o HL resultante dificilmente se dissociará. Por esse motivo, admitimos que uma solução de H_2L^+ comporta-se como um ácido monoprótico, com $K_a = K_1$ (uma aproximação altamente conveniente).

Com essa aproximação, o cálculo do pH de uma solução 0,050 0 M de H_2L^+ se torna um problema simples.

Um **zwitterion** é uma molécula com cargas positivas e negativas.

Os valores de pK_a dos aminoácidos em células vivas podem ser um pouco diferentes dos que estão na Tabela 9-1, pois a temperatura fisiológica não é 25°C e a força iônica não é 0.

O grupo R no aminoácido leucina é o grupo isobutila: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$

Normalmente omitimos o subscrito "a" em K_{a1} e K_{a2} . Entretanto, sempre escrevemos o subscrito "b" em K_{b1} e K_{b2} .

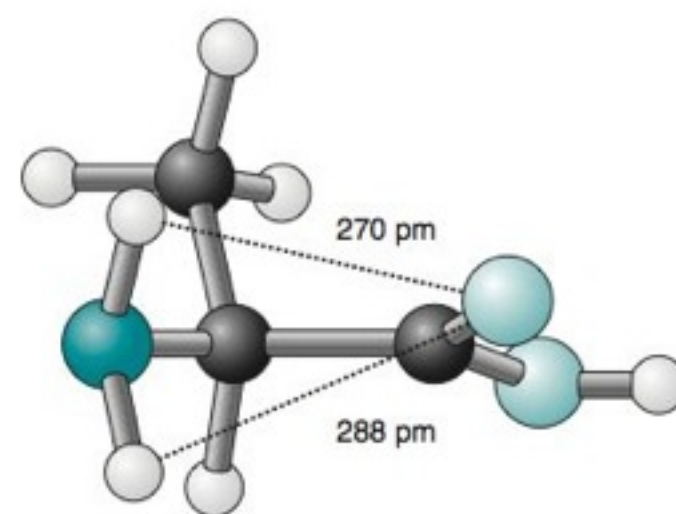


FIGURA 9-1 Estrutura em fase gasosa da alanina determinada por espectroscopia de micro-ondas. [De S. Blanco, A. Lesarri, J. C. López e J. L. Alonso, "The Gas-Phase Structure of Alanine", *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 11675.]

O H_2L^+ pode ser considerado como um ácido monoprótico, com $K_a = K_{a1}$.

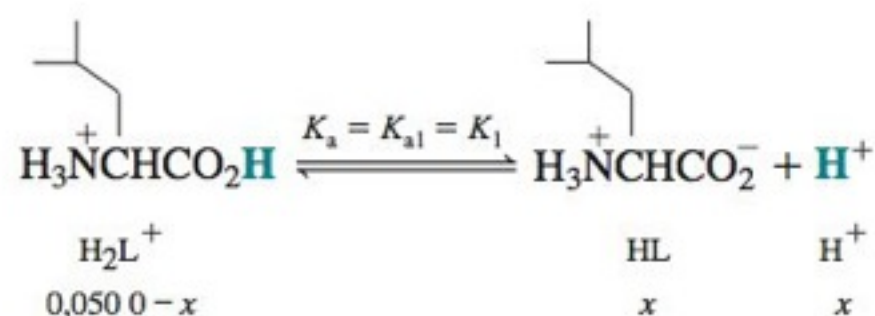
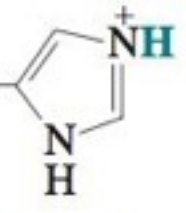
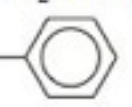
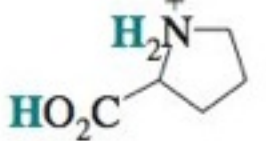
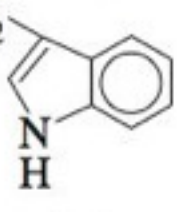
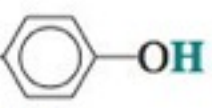


TABELA 9-1 Constantes de dissociação ácida de aminoácidos

Aminoácido ^a	Substituinte ^a	Ácido carboxílico ^b pK_a	Amônio ^b pK_a	Substituinte ^b pK_a	Massa fórmula
Alanina (A)	—CH ₃	2,344	9,868		89,09
Arginina (R)	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHC(=NH ₂ ⁺)NH ₂	1,823	8,991	(12,1 ^c)	174,20
Asparagina (N)	—CH ₂ C(=O)NH ₂	2,16 ^c	8,73 ^c		132,12
Ácido aspártico (D)	—CH ₂ CO ₂ H	1,990	10,002	3,900	133,10
Cisteína (C)	—CH ₂ SH	(1,7)	10,74	8,36	121,16
Ácido glutâmico (E)	—CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	2,16	9,96	4,30	147,13
Glutamina (Q)	—CH ₂ CH ₂ C(=O)NH ₂	2,19 ^c	9,00 ^c		146,15
Glicina (G)	—H	2,350	9,778		75,07
Histidina (H)	—CH ₂ — 	(1,6)	9,28	5,97	155,16
Isoleucina (I)	—CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)	2,318	9,758		131,17
Leucina (L)	—CH ₂ CH(CH ₃) ₂	2,328	9,744		131,17
Lisina (K)	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺	(1,77)	9,07	10,82	146,19
Metionina (M)	—CH ₂ CH ₂ SCH ₃	2,18 ^c	9,08 ^c		149,21
Fenilalanina (F)	—CH ₂ — 	2,20	9,31		165,19
Prolina (P)	 Estrutura completa do aminoácido	1,952	10,640		115,13
Serina (S)	—CH ₂ OH	2,187	9,209		105,09
Treonina (T)	—CH(CH ₃)(OH)	2,088	9,100		119,12
Triptofano (W)	—CH ₂ — 	2,37 ^c	9,33 ^c		204,23
Tirosina (Y)	—CH ₂ — 	2,41 ^c	8,67 ^c	11,01 ^c	181,19
Valina (V)	—CH(CH ₃) ₂	2,286	9,719		117,15

a. Os prótons ácidos são mostrados em **negrito** nas moléculas. Cada aminoácido é escrito em sua forma totalmente protonada. Abreviações-padrão são mostradas entre parênteses.

b. Os valores de pK_a referem-se à temperatura de 25°C e força iônica zero, a menos que estejam assinalados pelo índice c. Valores considerados incertos estão entre parênteses. O Apêndice C fornece valores de pK_a para $\mu = 0,1 \text{ M}$.

c. A presença do índice c indica uma força iônica de 0,1 M e, nesse caso, a constante refere-se a um produto de concentrações em vez de atividades.

FONTE: A. E. Martell e R. J. Motekaitis, NIST Database 46 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2001).

$$K_a = K_1 = 4,70 \times 10^{-3}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_a \Rightarrow x = 1,32 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{HL}] = x = 1,32 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = x = 1,32 \times 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1,88$$

$$[\text{H}_2\text{L}^+] = F - x = 3,68 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Qual é a concentração de L^- na solução? Já supomos que ela é muito pequena, porém não pode ser 0. Podemos calcular $[\text{L}^-]$ a partir da equação de K_2 , com as concentrações de HL e H^+ que acabamos de determinar.

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]} \Rightarrow [\text{L}^-] = \frac{K_2[\text{HL}]}{[\text{H}^+]} \quad (9-7)$$

$$[\text{L}^-] = \frac{(1,80 \times 10^{-10})(1,32 \times 10^{-2})}{(1,32 \times 10^{-2})} = 1,80 \times 10^{-10} \text{ M} (= K_2)$$

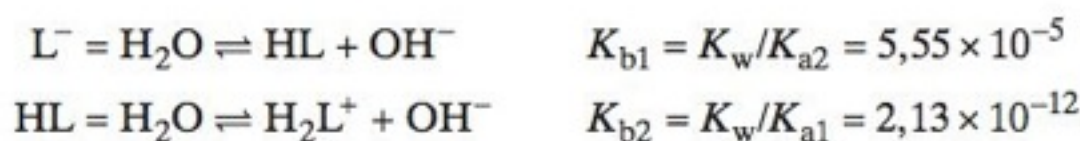
A aproximação $[\text{H}^+] \approx [\text{HL}]$ simplifica a Equação 9-7 a $[\text{L}^-] = K_2$.

A aproximação que fizemos é confirmada por esse último resultado. A concentração de L^- é cerca de oito ordens de grandeza menor do que a de HL. A dissociação do HL é realmente desprezível em relação à dissociação do H_2L^+ . Para a maioria dos ácidos dipróticos, K_1 é suficientemente maior que K_2 , tornando válida essa aproximação. Mesmo que K_2 fosse somente 10 vezes menor que K_1 , a $[\text{H}^+]$ calculada, ignorando-se a segunda ionização, acarretaria um erro de somente 4%. O erro no pH seria de somente 0,01 unidade de pH. Em resumo, *uma solução de um ácido diprótico comporta-se como uma solução de um ácido monoprótico, com $K_a = K_1$.*

O dióxido de carbono dissolvido é um dos mais importantes ácidos dipróticos no ecossistema da Terra. O Boxe 9-1 descreve o perigo iminente para toda a cadeia alimentar do oceano em consequência da elevação do CO_2 atmosférico dissolvido nos oceanos. A Reação A no Boxe 9-1 reduz a concentração do CO_3^{2-} nos oceanos. Como consequência, as conchas de CaCO_3 e os esqueletos de criaturas dos elos iniciais da cadeia alimentar se dissolverão através da Reação B do Boxe 9-1. Esse efeito é muito mais certo do que os efeitos do CO_2 atmosférico no clima da Terra.

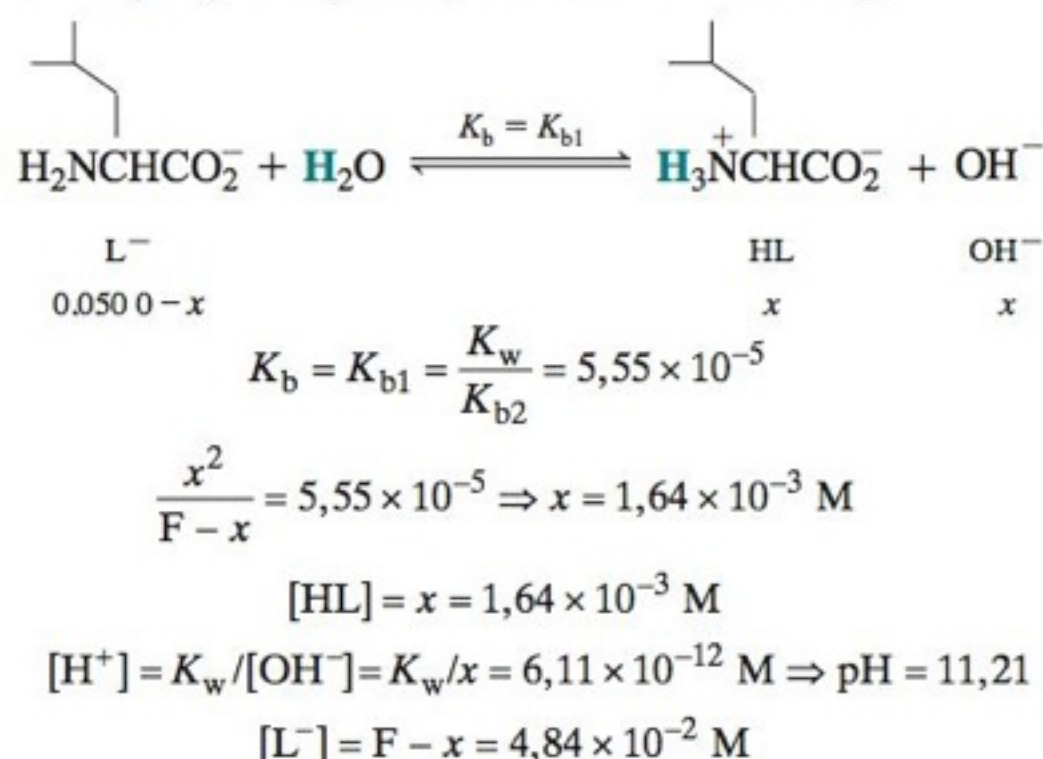
A Forma Básica, L^-

A espécie L^- , encontrada em sais, como o leucinato de sódio, pode ser preparada tratando-se a leucina (HL) com uma quantidade equimolar de NaOH. A dissolução do leucinato de sódio em água forma a solução de L^- , a espécie totalmente básica. Os valores de K_b para esse ânion dibásico são



K_{b1} mostra que L^- não sofre muita *hidrólise* (reação com a água) para formar HL. Além disso, K_{b2} mostra que o HL resultante é uma base tão fraca que dificilmente uma reação posterior para formar H_2L^+ irá ocorrer.

Vamos considerar, portanto, L^- como uma espécie monobásica, com $K_b = K_{b1}$. Os resultados dessa aproximação (muito prática) são desenvolvidos a seguir:

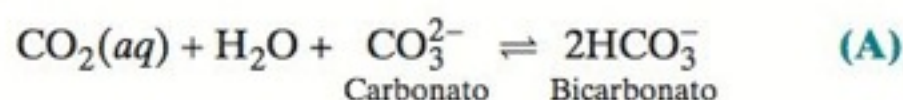


Hidrólise é a reação de qualquer espécie com a água. Especificamente, a reação $\text{L}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HL} + \text{OH}^-$ é chamada de hidrólise.

A espécie L^- pode ser considerada como monobásica, com $K_b = K_{b1}$.

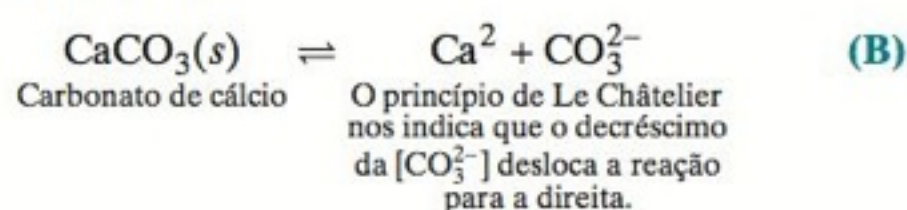
O gráfico na abertura do Capítulo 0 mostra que a concentração do CO_2 atmosférico oscilou entre 180 e 280 ppm em volume ($\mu\text{L/L}$) por 800.000 anos. A queima de combustíveis fósseis e a destruição das florestas da Terra levaram a um aumento exponencial na concentração de CO_2 , que ameaça alterar o clima da Terra neste século.

O aumento do CO_2 atmosférico eleva a concentração do CO_2 dissolvido nos oceanos, o que consome íons carbonato e abaixa o pH:¹



O pH do oceano já diminuiu de seu valor de 8,16 da época pré-industrial para 8,04 hoje em dia.² Se não houver mudanças em nossas atividades, o pH poderá ser 7,7 em 2100.

A baixa concentração de carbonato promove a dissolução do carbonato de cálcio sólido:



Se a $[\text{CO}_3^{2-}]$ diminuir o suficiente, organismos como plânctons e corais com conchas ou esqueletos de CaCO_3 não sobreviverão.³ O carbonato de cálcio possui duas formas cristalinas chamadas calcita e aragonita. A aragonita é mais solúvel do que a calcita. Os organismos aquáticos possuem calcita ou aragonita em suas conchas ou esqueletos.

Os pterópodes são um tipo de plâncton também conhecido como caracóis alados. Quando pterópodes coletados no Oceano Pacífico subártico são mantidos em água que não é saturada com aragonita, suas conchas começam a se dissolver nas primeiras 48 h. Animais como os pterópodes se encontram na base na cadeia alimentar. Sua destruição se refletiria através de todo o ecossistema oceânico.

Hoje, a água superficial dos oceanos contém CO_3^{2-} mais do que suficiente para sustentar a aragonita e a calcita. Como o CO_2

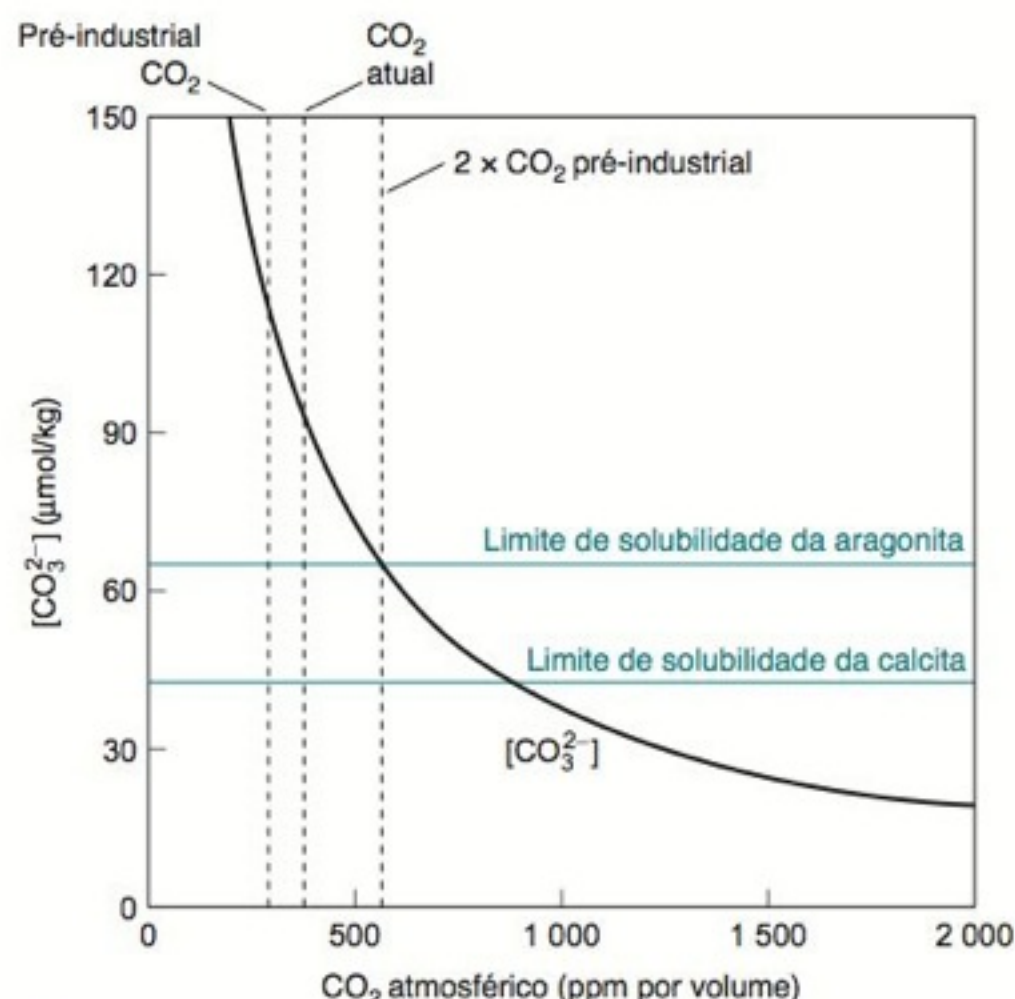


(a)

Pterópodes. A concha de um pterópode vivo começa a se dissolver após 48 h em água que esteja subsaturada em aragonita. [David Wrobel/Visuals Unlimited.]

atmosférico aumentará inexoravelmente ao longo do século XXI, as águas superficiais dos oceanos se tornarão subsaturadas em relação à aragonita – matando os organismos que dependem deste mineral para as suas estruturas. As regiões polares sofrerão esse destino primeiro porque o CO_2 é mais solúvel em água fria do que em água quente e também porque as constantes de dissociação ácida K_{a1} e K_{a2} a baixas temperaturas favorecem as espécies HCO_3^- e $\text{CO}_2(aq)$ frente ao CO_3^{2-} (Problema 9-12).

A prancha b mostra a concentração prevista de CO_3^{2-} na água superficial do oceano polar em função do CO_2 atmosférico. A linha horizontal superior é a concentração de CO_3^{2-} na qual a aragonita se dissolve. O CO_2 atmosférico está atualmente próximo de 400 ppm, e a $[\text{CO}_3^{2-}]$ está próxima de 100 $\mu\text{mol/kg}$ de água do mar – mais do que o suficiente para precipitar a aragonita ou a calcita. Quando o CO_2 atmosférico alcançar 600 ppm por volta da metade deste século, a $[\text{CO}_3^{2-}]$ diminuirá para 60 $\mu\text{mol/kg}$ e as criaturas com estruturas de aragonita começarão a desaparecer das águas polares. Se essas altas concentrações de CO_2 atmosférico permanecerem, as extinções se moverão para latitudes mais baixas e atingirão organismos com estruturas de calcita, assim como de aragonita. *Até quando continuaremos lançando CO_2 na atmosfera para ver se essas previsões se confirmam?*



(b)

$[\text{CO}_3^{2-}]$ calculada nas águas superficiais do oceano polar em função do CO_2 atmosférico. Quando a $[\text{CO}_3^{2-}]$ ficar abaixo da linha horizontal a aragonita se dissolverá. [Adaptada de J. C. Orr et al., *Nature* 2005, 437, 681.] A referência 1 fornece equações que permitem calcular a curva nesta figura.

A natureza neutraliza algumas mudanças para mitigar seus efeitos. Por exemplo, os fitoplânctons denominados cocofitoforos são organismos marinhos com um esqueleto de CaCO_3 de vários micrômetros de diâmetro. Esses organismos produzem cerca de um terço de todo o CaCO_3 do oceano. Nos últimos 220 anos, face à elevação da concentração de CO_2 atmosférico, a massa média das espécies de cocofitoforos *Emiliana Huxleyi* aumentou em 40%, removendo com isso parte do CO_2 do oceano.⁵ Os cocofitoforos podem mitigar o aumento do CO_2 até certo ponto. Não é provável que algum organismo marinho calcificante (produtor de CaCO_3) possa sobreviver se o CO_2 aumentar até um nível em que o CaCO_3 não seja mais termodinamicamente estável.

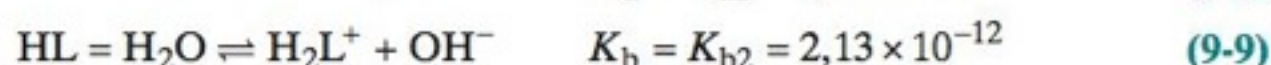
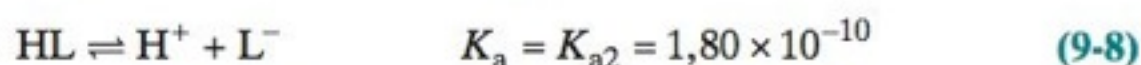
A concentração de H_2L^+ pode ser encontrada a partir da expressão de equilíbrio para K_{b2} (ou K_{a1}).

$$K_{b2} = \frac{[H_2L^+][OH^-]}{[HL]} = \frac{[H_2L^+]x}{x} = [H_2L^+]$$

Concluimos que $[H_2L^+] = K_{b2} = 2,13 \times 10^{-12} M$, e a aproximação de que $[H_2L^+]$ é desprezível em relação a $[HL]$ se justifica. Em resumo, se existir uma diferença razoável entre K_{a1} e K_{a2} (e, portanto, entre K_{b1} e K_{b2}), a forma totalmente básica de um ácido diprótico pode ser considerada como uma forma monobásica, com $K_b = K_{b1}$.

A Forma Intermediária, HL

Uma solução preparada a partir da leucina, HL, é mais complicada do que uma preparada a partir de H_2L^+ ou de L^- , pois HL é tanto um ácido quanto uma base.



Um problema mais difícil.

HL se comporta tanto como um ácido quanto uma base.

Uma molécula que pode doar e receber um próton é chamada de **anfiprótica**. A reação de dissociação do ácido (9-8) possui uma constante de equilíbrio maior do que a reação de hidrólise da base (9-9); esperamos, então, que uma solução de leucina seja ácida.

Contudo, não podemos simplesmente ignorar a Reação 9-9, mesmo se K_a e K_b diferirem de muitas ordens de grandeza. Ambas as reações se processam quase na mesma extensão, pois o H^+ produzido na Reação 9-8 reage com o OH^- da Reação 9-9, deslocando desse modo a Reação 9-9 para a direita.

Para trabalhar nesse caso corretamente, recorreremos ao tratamento sistemático do equilíbrio. O procedimento é aplicado para a leucina, cuja forma intermediária (HL) não possui carga líquida. Entretanto, os resultados se aplicam à forma intermediária de *qualquer* ácido diprótico, independentemente de sua carga.

Para as Reações 9-8 e 9-9, o balanço de carga é

$$[H^+] + [H_2L^+] = [L^-] + [OH^-] \quad \text{ou} \quad [H_2L^+] - [L^-] + [H^+] - [OH^-] = 0$$

Usando o equilíbrio de dissociação do ácido, substituímos $[H_2L^+]$ por $[HL][H^+]/K_1$ e $[L^-]$ por $[HL]K_2/[H^+]$. Além disso, podemos sempre escrever $[OH^-] = K_w/[H^+]$. Substituindo essas expressões no balanço de carga, temos

$$\frac{[HL][H^+]}{K_1} - \frac{[HL]K_2}{[H^+]} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} = 0$$

que pode ser resolvida para $[H^+]$. Inicialmente, vamos multiplicar todos os termos por $[H^+]$:

$$\frac{[HL][H^+]^2}{K_1} - [HL]K_2 + [H^+]^2 - K_w = 0$$

Explicitando $[H^+]^2$:

$$[H^+]^2 \left(\frac{[HL]}{K_1} + 1 \right) = K_2[HL] + K_w$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_2[HL] + K_w}{\frac{[HL]}{K_1} + 1}$$

Multiplicando o numerador e o denominador por K_1 e extraindo a raiz quadrada em ambos os lados, temos

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[HL] + K_1K_w}{K_1 + [HL]}} \quad (9-10)$$

Até este momento, não fizemos nenhuma aproximação exceto desprezar os coeficientes de atividade. Obtivemos $[H^+]$ em termos de constantes conhecidas e da única concentração desconhecida, $[HL]$. O que faremos agora?

A resposta a essa questão é dada pela química: a espécie principal será a HL, pois ela é constituída por um ácido fraco e uma base fraca. Nem a Reação 9-8 nem a Reação 9-9 são

O Problema 9-10 emprega o mesmo raciocínio para a forma intermediária Na^+HA^- .

Esta era a informação que faltava!

inteiramente válidas nesse caso. Para a concentração de HL na Equação 9-10, podemos simplesmente substituir o valor da concentração formal, 0,050 0 M.

A partir dessa informação, escrevemos a Equação 9-10 em uma forma mais prática.

K_1 e K_2 , nesta equação, são ambas constantes de dissociação ácidas (K_{a1} e K_{a2}).

$$\text{Forma intermediária do ácido diprótico: } [H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + K_1 K_w}{K_1 + F}} \quad (9-11)$$

onde F é a concentração formal de HL (= 0,050 0 M neste caso).

Finalmente podemos calcular o pH da solução de leucina 0,050 0 M:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(4,70 \times 10^{-3})(1,80 \times 10^{-10})(0,050 0) + (4,70 \times 10^{-3})(1,0 \times 10^{-14})}{4,70 \times 10^{-3} + 0,050 0}} \\ = 4,70 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 6,06$$

As concentrações de H_2L^+ e de L^- podem ser determinadas a partir das equações de equilíbrio para K_1 e K_2 , utilizando $[H^+] = 8,80 \times 10^{-7} \text{ M}$ e $[HL] = 0,050 0 \text{ M}$.

$$[H_2L^+] = \frac{[H^+][HL]}{K_1} = \frac{(8,80 \times 10^{-7})(0,050 0)}{4,70 \times 10^{-3}} = 9,36 \times 10^{-6} \text{ M} \\ [L^-] = \frac{K_2[HL]}{[H^+]} = \frac{(1,80 \times 10^{-10})(0,050 0)}{8,80 \times 10^{-7}} = 1,02 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Se $[H_2L^+] + [L^-]$ não for muito menor do que $[HL]$ e se desejarmos melhorar os valores de $[H_2L^+]$ e $[L^-]$, podemos utilizar o método apresentado no Boxe 9-2.

A aproximação $[HL] \approx 0,050 0 \text{ M}$ foi boa? Certamente que sim, pois $[H_2L^+]$ ($= 9,36 \times 10^{-6} \text{ M}$) e $[L^-]$ ($= 1,02 \times 10^{-5} \text{ M}$) são pequenas em comparação com $[HL]$ ($\approx 0,050 0 \text{ M}$). Quase toda a leucina permanece na forma HL. Observe também que $[H_2L^+]$ é quase igual a $[L^-]$. Esse resultado confirma que as Reações 9-8 e 9-9 avançam da mesma extensão, embora K_a seja 84 vezes maior que K_b para a leucina.

Um resumo dos resultados para a leucina é dado a seguir. Observe as concentrações relativas de H_2L^+ , HL e L^- e o valor do pH em cada solução.

Solução	pH	$[H^+]$ (M)	$[H_2L^+]$ (M)	$[HL]$ (M)	$[L^-]$ (M)
0,050 0 M H_2A	1,88	$1,32 \times 10^{-2}$	$3,68 \times 10^{-2}$	$1,32 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-10}$
0,050 0 M HA^-	6,06	$8,80 \times 10^{-7}$	$9,36 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-5}$
0,050 0 M HA^{2-}	11,21	$6,11 \times 10^{-12}$	$2,13 \times 10^{-12}$	$1,64 \times 10^{-3}$	$4,84 \times 10^{-2}$

Cálculo Simplificado para a Forma Intermediária

Geralmente a Equação 9-11 é uma aproximação muito boa. Ela se aplica à forma intermediária de qualquer ácido diprótico, independentemente de sua carga. Uma forma ainda mais simples da Equação 9-11 é resultante de duas condições que normalmente existem. Primeiramente, se $K_2 F \gg K_w$, o segundo termo no numerador da Equação 9-11 pode ser descartado.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + \cancel{K_1 K_w}}{K_1 + F}}$$

A segunda condição é que, se $K_1 \ll F$, o primeiro termo no denominador da Equação 10-11 também pode ser desprezado.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 F}{\cancel{K_1} + F}}$$

Lembremos que

$$\log(x^{1/2}) = \frac{1}{2} \log x$$

$$\log(xy) = \log x + \log y$$

$$\log(x/y) = \log x - \log y$$

O pH da forma intermediária de um ácido diprótico é próximo da metade da soma dos dois valores de pK_a , e seu valor é praticamente independente da concentração.

Cancelando F no numerador e no denominador, temos

$$[H^+] \approx \sqrt{K_1 K_2}$$

ou

$$\log[H^+] \approx \frac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2)$$

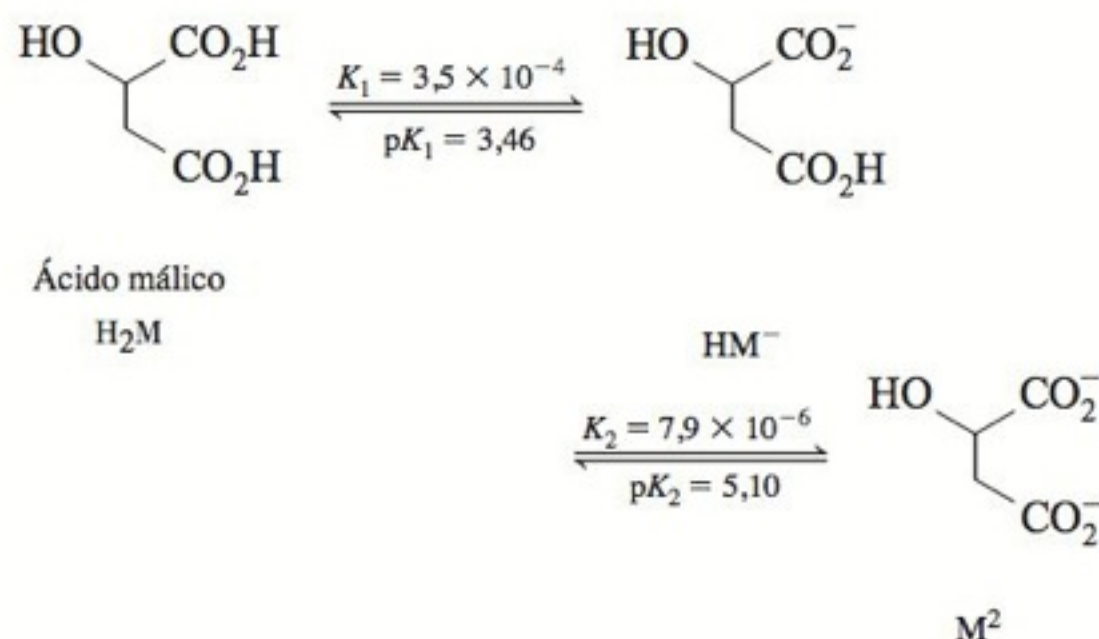
$$-\log[H^+] \approx -\frac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2)$$

Forma intermediária do ácido diprótico:

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \quad (9-12)$$

BOXE 9-2 Aproximações Sucessivas

O método de *aproximações sucessivas* é uma maneira eficaz para se lidar com equações difíceis que não têm soluções simples. Por exemplo, a Equação 9-11 não é uma boa aproximação quando a concentração à espécie intermediária de um ácido diprótico não é próxima de F , a concentração formal. Essa situação aparece quando K_1 e K_2 são quase iguais e F é pequeno. Vamos considerar uma solução $1,00 \times 10^{-3}$ M de HM^- , a forma intermediária do ácido málico.



Em uma primeira aproximação, vamos supor que $[\text{HM}^-] \approx 1,00 \times 10^{-3}$ M. Substituindo esse valor na Equação 9-10, calculamos as primeiras aproximações para $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_2\text{M}]$ e $[\text{M}^{2-}]$.

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+]_1 &= \sqrt{\frac{K_1 K_2 (0,001\,00) + K_1 K_w}{K_1 + (0,001\,00)}} = 4,53 \times 10^{-5} \text{ M} \\
 \Rightarrow [\text{H}_2\text{M}]_1 &= \frac{[\text{H}^+][\text{HM}^-]}{K_1} = \frac{(4,53 \times 10^{-5})(1,00 \times 10^{-3})}{3,5 \times 10^{-4}} \\
 &= 1,29 \times 10^{-5} \text{ M} \\
 [\text{M}^{2-}]_1 &= \frac{K_2 [\text{HM}^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{(7,9 \times 10^{-6})(1,00 \times 10^{-3})}{4,53 \times 10^{-5}} \\
 &= 1,75 \times 10^{-4} \text{ M}
 \end{aligned}$$

Claramente, $[\text{H}_2\text{M}]$ e $[\text{M}^{2-}]$ não são desprezíveis em relação a $F = 1,00 \times 10^{-3}$ M; logo precisamos rever nossa estimativa da $[\text{HM}^-]$. O balanço de massa nos dá uma segunda aproximação.

$$\begin{aligned}
 [\text{HM}^-]_2 &= F - [\text{H}_2\text{M}]_1 - [\text{M}^{2-}]_1 \\
 &= 0,001\,00 - 0,000\,129 - 0,000\,175 - 0,000\,696 \text{ M}
 \end{aligned}$$

Inserindo o valor $[\text{HM}^-]_2 = 0,000\,696$ na Equação 9-10, temos

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+]_2 &= \sqrt{\frac{K_1 K_2 (0,000\,696) + K_1 K_w}{K_1 + (0,000\,696)}} = 4,29 \times 10^{-5} \text{ M} \\
 \Rightarrow [\text{H}_2\text{M}]_2 &= 8,53 \times 10^{-5} \text{ M} \\
 [\text{M}^{2-}]_2 &= 1,28 \times 10^{-4} \text{ M}
 \end{aligned}$$

Os valores de $[\text{H}_2\text{M}]_2$ e $[\text{M}^{2-}]_2$ podem ser utilizados para calcular uma terceira aproximação para $[\text{HM}^-]$:

$$[\text{HM}^-]_3 = F - [\text{H}_2\text{M}]_2 - [\text{M}^{2-}]_2 = 0,000\,786 \text{ M}$$

Substituindo $[\text{HM}^-]_3$ na Equação 9-10, temos

$$[\text{H}^+]_3 = 4,37 \times 10^{-5} \text{ M}$$

e o procedimento pode ser repetido para obtermos

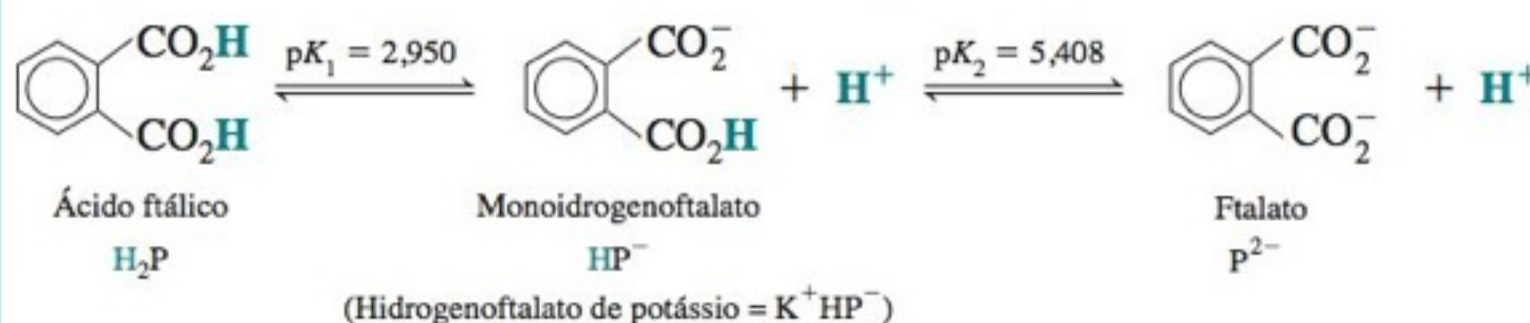
$$[\text{H}^+]_4 = 4,35 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Estamos voltando ao ponto de partida em nossa estimativa da $[\text{H}^+]$, na qual a incerteza já é menor que 1%. A quarta aproximação resulta em $\text{pH} = 4,36$, comparável com o pH de 4,34 da primeira aproximação e com o $\text{pH} = 4,28$ da fórmula $\text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$. Considerando a incerteza nas medidas de pH , todos esses cálculos não compensam o esforço que foi feito. No entanto, a concentração de $[\text{HM}^-]_5$ é 0,000 768 M, que é 23% menor do que a estimativa original de 0,001 00 M. Aproximações sucessivas podem ser feitas manualmente, mas é mais fácil e seguro utilizar uma planilha eletrônica.

É importante memorizar a Equação 9-12. Ela fornece um valor de pH de 6,04 para a leucina, comparado com o valor de pH de 6,06 encontrado pela Equação 9-11. A Equação 9-12 diz que o pH da forma intermediária de um ácido diprótico está perto da metade entre o $\text{p}K_1$ e o $\text{p}K_2$, independentemente da concentração formal.

EXEMPLO pH da Forma Intermediária de um Ácido Diprótico

O hidrogenoftalato de potássio, KHP, é um sal formado pela neutralização parcial do ácido ftálico. Calcule o pH das soluções 0,10 M e 0,010 M de KHP.



Solução Usando a Equação 9-12, estima-se o pH do hidrogenoftalato de potássio em $\frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 4,18$, independentemente da concentração. Com a Equação 9-11, calculamos $\text{pH} = 4,18$ para a solução de K^+HP^- 0,10 M e $\text{pH} = 4,20$ para a solução de K^+HP^- 0,010 M.

Teste a Você Mesmo Encontre o pH de uma solução 0,002 M de K^+HP^- por meio da Equação 9-11. (**Resposta:** 4,28)

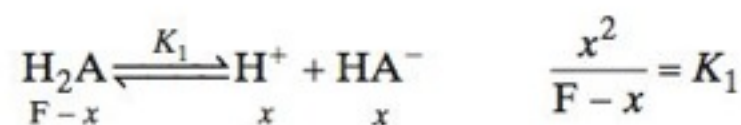
Dica Quando se deparar com a forma parcialmente neutralizada de um ácido diprótico, utilize a Equação 9-11 para calcular o pH. A resposta deve estar próxima a $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$.

Resumo dos Cálculos com Ácidos Dipróticos

A forma de se calcular o pH e a composição das soluções preparadas a partir de formas diferentes de um ácido diprótico (H_2A , HA^- ou A^{2-}) é descrita a seguir.

Solução de H_2A

1. Considere H_2A como um ácido monoprótico, com $K_a = K_1$, para calcular $[H^+]$, $[HA^-]$ e $[H_2A]$.



2. Utilize a constante de equilíbrio K_2 para resolver o problema em relação a $[A^{2-}]$.

$$[A^{2-}] = \frac{K_2 [HA^-]}{[H^+]} = K_2$$

Solução de HA^-

1. Utilize a aproximação $[HA^-] \approx F$ e determine o pH por meio da Equação 9-11.

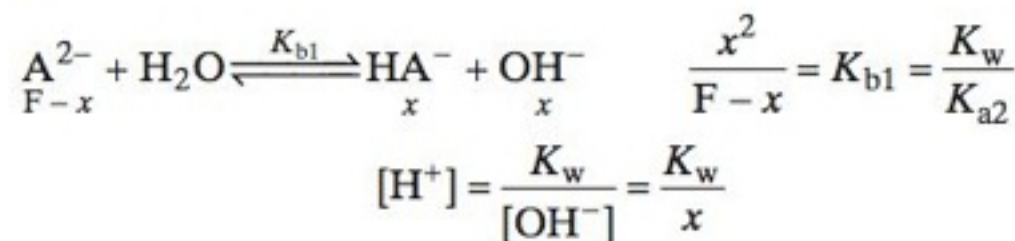
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + K_1 K_w}{K_1 + F}}$$

- O pH deve ser próximo a $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$.
2. Utilizando $[H^+]$ da Etapa 1 e $[HA^-] \approx F$, resolva para $[H_2A]$ e $[A^{2-}]$, utilizando as constantes de equilíbrio K_1 e K_2 .

$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H^+]}{K_1} \quad [A^{2-}] = \frac{K_2 [HA^-]}{[H^+]}$$

Solução de A^{2-}

1. Considere A^{2-} como uma monobase, com $K_b = K_{b1} = K_w/K_{a2}$, para determinar $[A^{2-}]$, $[HA^-]$ e $[H^+]$.



2. Utilize a constante de equilíbrio K_1 para resolver o problema para $[H_2A]$

$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H^+]}{K_{a1}} = \frac{[HA^-](K_w/[OH^-])}{K_{a1}} = K_{b2}$$

9-2 Tampões Dipróticos

Um tampão feito a partir de um ácido diprótico (ou poliprótico) é tratado da mesma forma que um tampão preparado a partir de um ácido monoprótico. Para o ácido H_2A podemos escrever *duas* equações de Henderson-Hasselbalch, ambas *sempre* verdadeiras. Se $[H_2A]$ e $[HA^-]$ já são conhecidas, devemos utilizar a equação de pK_1 . Se conhecermos $[HA^-]$ e $[A^{2-}]$, devemos utilizar a equação de pK_2 .

$$pH = pK_1 + \log \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \quad pH = pK_2 + \log \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Os cálculos que fizemos até agora são muito úteis e devem ser bem compreendidos. No entanto, devemos considerar as suas limitações, pois desprezamos vários equilíbrios que podem ser importantes. Por exemplo, os íons Na^+ e K^+ em soluções de HA^- e A^{2-} formam pares iônicos fracos, que foram desprezados:⁶



Todas as equações de Henderson-Hasselbalch (com os coeficientes de atividade) são sempre verdadeiras para uma solução em equilíbrio.

EXEMPLO Um Tampão Diprótico

Calcule o pH de uma solução preparada pela dissolução de 1,00 g de hidrogenoftalato de potássio e 1,20 g de ftalato dissódico em 50,0 mL de água.

Solução O hidrogenoftalato e o ftalato foram mostrados no exemplo anterior. As massas formais são $\text{KHP} = \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K} = 204,221$ e $\text{Na}_2\text{P} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2 = 210,094$. Conhecemos $[\text{HP}^-]$ e $[\text{P}^{2-}]$, então usamos a equação de Henderson-Hasselbalch para o $\text{p}K_2$ de modo a determinarmos o pH:

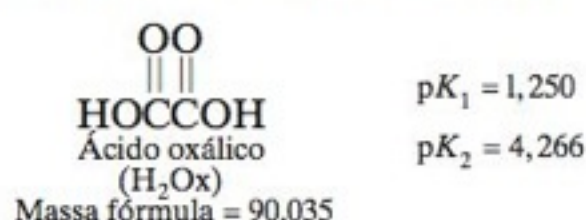
$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \log \frac{[\text{P}^{2-}]}{[\text{HP}^-]} = 5,408 + \log \frac{(1,20 \text{ g})/(210,094 \text{ g/mol})}{(1,00 \text{ g})/(204,221 \text{ g/mol})} = 5,47$$

K_2 é a constante de dissociação ácida de HP^- , que aparece no denominador do termo logarítmico. Observe que o volume da solução não foi necessário para calcular a resposta do problema.

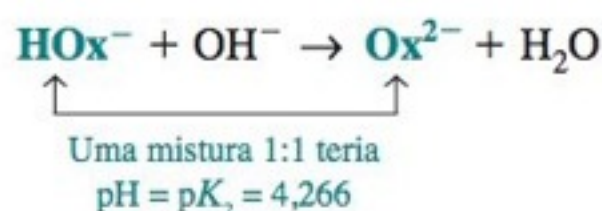
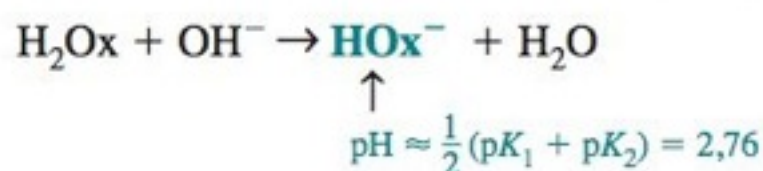
Teste a Você Mesmo Encontre o pH caso se empregue 1,50 g de Na_2P em vez de 1,20 g.
(Resposta: 5,57)

EXEMPLO Preparação de um Tampão Diprótico

Quantos mililitros de uma solução de KOH 0,800 M devem ser adicionados a 3,38 g de ácido oxálico para se obter um pH de 4,40 quando a solução é diluída a 500 mL?



Solução O pH desejado é maior que pK_2 . Sabemos que uma razão molar 1:1 de HOx^- : Ox^{2-} deve ter $pH = pK_2 = 4,266$. Se o pH é 4,40, deve estar presente mais Ox^{2-} que HOx^- . Devemos adicionar base suficiente para converter todo o H_2Ox em HOx^- , e então adicionamos base suficiente para converter a quantidade certa de HOx^- em Ox^{2-} .



Em 3,38 g de H_2Ox , existem 0,037 5₄ mol. O volume da solução de KOH 0,800 M necessário para reagir com essa quantidade de H_2Ox formando HOx^- é $(0,037\ 5_4\ \text{mol})/(0,800\ \text{M}) = 46,9_2\ \text{mL}$.

Para obter um pH de 4,40 é necessário adicionar mais OH^- :

	HOx^-	+	OH^-	\rightarrow	Ox^{2-}
Número de mols inicial	0,037 5 ₄		x		—
Número de mols final	0,037 5 ₄ - x		—		x

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \log \frac{[\text{Ox}^{2-}]}{[\text{HOx}^{-}]}$$

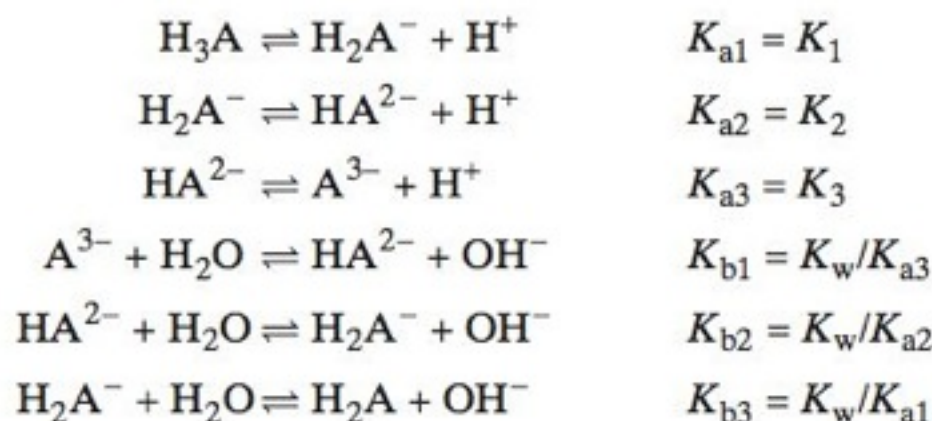
$$4,40 = 4,266 + \log \frac{x}{0,03754 - x} \Rightarrow x = 0,02166 \text{ mol}$$

O volume de KOH necessário para transferir 0,021 6₄ mol é (0,021 6₄ mol)/(0,800 M) = 27,0₅ mL. O volume total de KOH necessário para levar o pH até 4,40 é 46,9₃ + 27,0₅ = 73,9₈ mL.

Teste a Você Mesmo Qual é o volume de solução de KOH necessário para se obter um pH de 4,50? (**Resposta:** 76,5 mL)

9-3 Ácidos e Bases Polipróticos

O procedimento que foi usado para os ácidos e bases dipróticos, pode ser estendido aos sistemas polipróticos. Fazendo uma revisão conceitual, escrevemos o equilíbrio pertinente a um sistema triprótico.



Tratamos os sistemas tripróticos da seguinte maneira:

1. H_3A é considerado como um ácido monoprótico fraco, com $K_a = K_1$.
2. H_2A^- é considerado como a forma intermediária de um ácido diprótico.

Os valores de K , nas Equações 9-13 e 9-14, são os valores de K_a para o ácido triprótico.

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + K_1 K_w}{K_1 + F}} \quad (9-13)$$

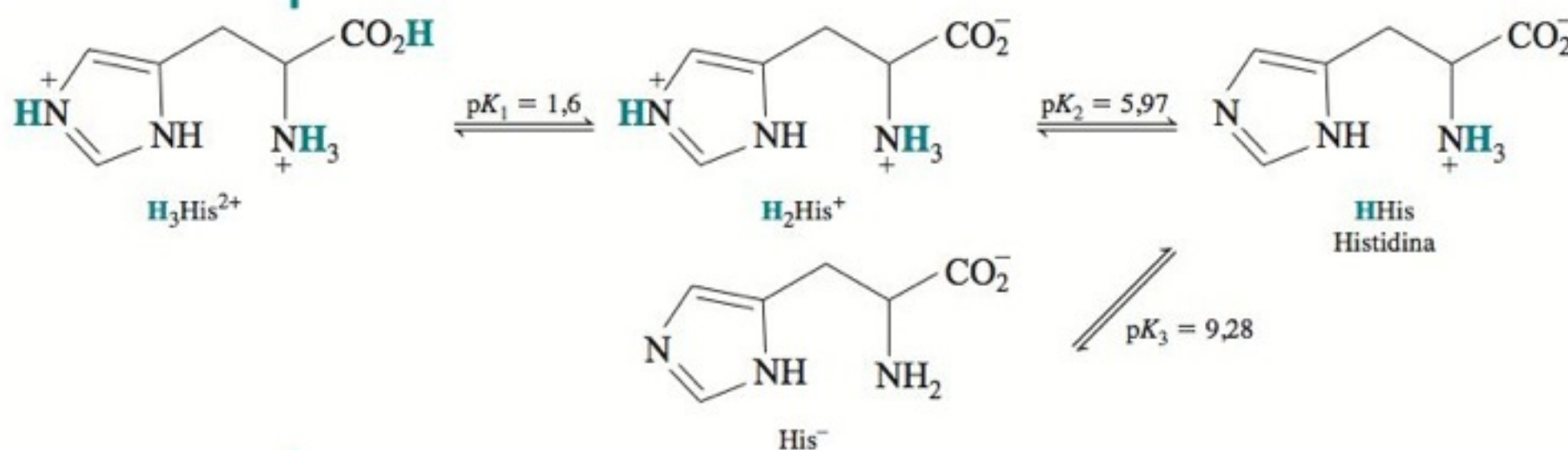
3. HA^{2-} também é considerado como a forma intermediária de um ácido diprótico. Entretanto, HA^{2-} está “envolvido” por H_2A^- e A^{3-} . Logo, as constantes de equilíbrio a serem utilizadas são K_2 e K_3 em vez de K_1 e K_2 .

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_2 K_3 F + K_2 K_w}{K_2 + F}} \quad (9-14)$$

4. A^{3-} é considerado como uma espécie monobásica, com $K_b = K_{b1} = K_w/K_{a3}$.

EXEMPLO Um Sistema Triprótico

Calcule o pH de uma solução de $\text{H}_3\text{His}^{2+}$ 0,10 M, H_2His^+ 0,10 M, HHis 0,10 M e His^- 0,10 M, onde His simboliza o aminoácido histidina.



Solução Solução de $\text{H}_3\text{His}^{2+}$ 0,10 M: Considerando $\text{H}_3\text{His}^{2+}$ como um ácido monoprótico, temos

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{His}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{His}^+ + \text{H}^+ \\
 \begin{array}{ccc}
 F-x & x & x
 \end{array} \\
 \frac{x^2}{F-x} = K_1 = 10^{-1,6} \Rightarrow x - 3,9 \times 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1,41
 \end{array}$$

Solução de H_2His^+ 0,10 M: Usando a Equação 9-13, encontramos

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{(10^{-1,6})(10^{-5,97})(0,10) + (10^{-1,6})(1,0 \times 10^{-14})}{10^{-1,6} + 0,10}} \\
 &= 1,47 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3,83
 \end{aligned}$$

próximo de $\frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 3,78$.

Solução de HHis 0,10 M: Através da Equação 9-14, temos

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(10^{-5,97})(10^{-9,28})(0,10) + (10^{-5,97})(1,0 \times 10^{-14})}{10^{-5,97} + 0,10}}$$

$$= 2,37 \times 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7,62$$

o mesmo valor que $\frac{1}{2}(\text{p}K_2 + \text{p}K_3) = 7,62$.

Solução de His⁻ 0,10 M: Considerando His⁻ como uma monobase, temos

$$\begin{array}{c} \text{His}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HHis} + \text{OH}^- \\ \text{F} - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x \end{array}$$

$$\frac{x^2}{\text{F} - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a3}} = 1,9 \times 10^{-5} \Rightarrow x = 1,37 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 11,14$$

Teste a Você Mesmo Calcule o pH de uma solução 0,010 M de HHis. (**Resposta:** 7,62)

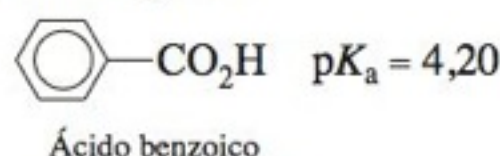
Restringimos os problemas ácido-base a apenas três tipos. Quando encontramos um ácido ou uma base, devemos decidir se estamos tratando com uma forma *ácida*, *básica* ou *intermediária*. A seguir, fazemos os cálculos aritméticos apropriados para resolver o problema.

As três formas de ácidos e bases:

- ácida
- básica
- intermediária (anfiprótica)

9-4 Qual É a Espécie Principal?

Frequentemente, deparamos com o problema de identificar qual espécie, ácido, base ou intermediário predomina em determinadas condições. Um exemplo simples é “Qual é a forma principal do ácido benzoico em pH 8?”.



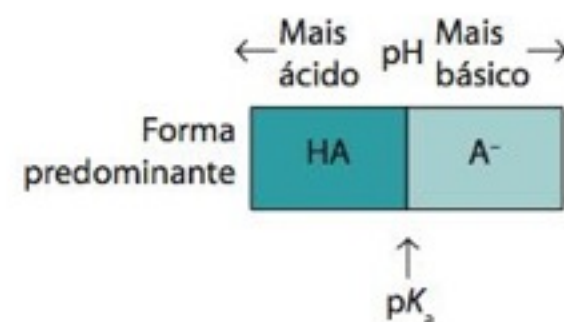
O $\text{p}K_a$ para o ácido benzoico é 4,20. Isso significa que, em pH 4,20, existe uma mistura 1:1 de ácido benzoico (HA) e íon benzoato (A^-). Em $\text{pH} = \text{p}K_a + 1$ (= 5,20), a razão $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ é de 10:1. Em $\text{pH} = \text{p}K_a + 2$ (= 6,20), a razão $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ é 100:1. Com o aumento do pH, a razão $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ aumenta ainda mais.

Para um sistema monoprótico, a espécie básica, A^- , é a forma predominante quando $\text{pH} > \text{p}K_a$. A espécie ácida, HA, é a forma predominante quando $\text{pH} < \text{p}K_a$. A forma predominante do ácido benzoico em pH 8 é o ânion benzoato, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$.

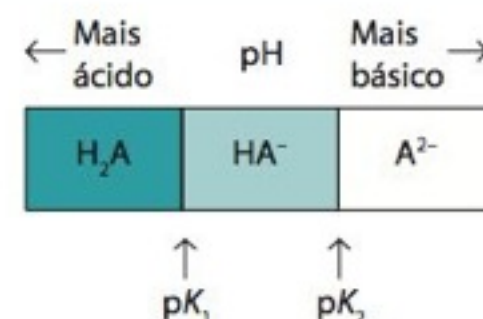
Um exemplo em que precisamos conhecer quais espécies principais estão presentes é quando propomos uma separação cromatográfica ou eletroforética. Devemos usar estratégias diferentes para separarmos cátions, ânions e compostos neutros.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

pH	Espécie principal
$< \text{p}K_a$	HA
$> \text{p}K_a$	A^-



pH	Espécie principal
$\text{pH} < \text{p}K_1$	H_2A
$\text{p}K_1 < \text{pH} < \text{p}K_2$	HA^-
$\text{pH} > \text{p}K_2$	A^{2-}



EXEMPLO Espécies Principais – Quais e Quantas São?

Qual é a forma predominante da amônia em uma solução de pH 7,0? Qual a fração de amônia que, aproximadamente, está nessa forma?

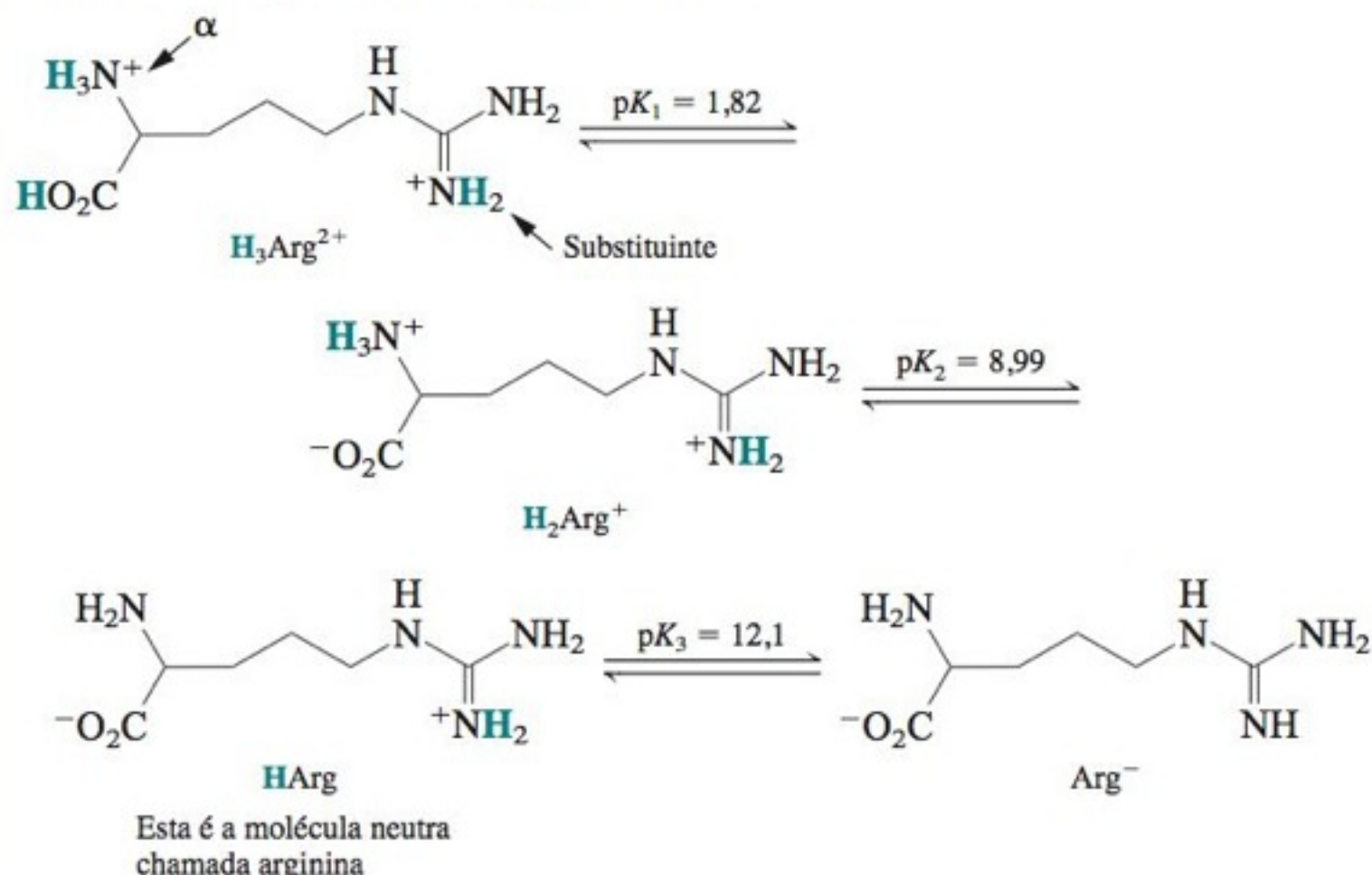
Solução No Apêndice G, concluímos que $\text{p}K_a = 9,24$ para o íon amônio (NH_4^+ , o ácido conjugado da amônia, NH_3). No $\text{pH} = 9,24$, $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$. Abaixo de pH 9,24, NH_4^+ será a forma predominante. Como o $\text{pH} = 7,0$ é cerca de 2 unidades de pH abaixo do $\text{p}K_a$, a razão $[\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]$ será cerca de 100:1. Mais de 99% da amônia está presente sob a forma de NH_4^+ .

Teste a Você Mesmo Qual é a fração aproximada de amônia que se encontra na forma de NH_3 em $\text{pH} = 11$? (**Resposta:** algo menos que 99% porque o pH está quase duas unidades acima de $\text{p}K_a$)

Para sistemas polipróticos, o raciocínio é o mesmo, mas existem vários valores de $\text{p}K_a$. Considere o ácido oxálico, H_2Ox , com $\text{p}K_1 = 1,25$ e $\text{p}K_2 = 4,27$. Em $\text{pH} = \text{p}K_1$, $[\text{H}_2\text{Ox}] = [\text{HOx}^-]$. Em $\text{pH} = \text{p}K_2$, $[\text{HOx}^-] = [\text{Ox}^{2-}]$. O gráfico na margem a seguir mostra as espécies principais em cada região de pH.

EXEMPLO Espécies Principais em um Sistema Poliprótico

O aminoácido arginina tem as seguintes formas:



O Apêndice G mostra que o grupo α -amônio (à esquerda) é mais ácido que o substituinte (à direita). Qual é a forma principal da arginina em pH 10,0? Qual a fração presente, aproximadamente, nessa forma? Qual a segunda forma mais abundante nesse pH?

Solução Sabemos que, em $\text{pH} = \text{pK}_2 = 8,99$, $[\text{H}_2\text{Arg}^+] = [\text{HArg}]$. Em $\text{pH} = \text{pK}_3 = 12,1$, $[\text{HArg}] = [\text{Arg}^-]$. Em $\text{pH} = 10,0$, a espécie principal é HArg . Como o pH 10,0 é cerca de uma unidade de pH maior do que pK_2 , podemos concluir que $[\text{HArg}]/[\text{H}_2\text{Arg}^+] \approx 10:1$. Cerca de 90% de arginina está na forma de HArg . A segunda espécie mais abundante é H_2Arg^+ , que constitui cerca de 10% da arginina.

Teste a Você Mesmo Qual é a forma predominante da arginina em pH 11? Qual é a segunda forma mais abundante? (**Resposta:** HArg , Arg^-)

EXEMPLO Ainda sobre Sistemas Polipróticos

Na faixa de pH de 1,82 a 8,99, H_2Arg^+ é a forma principal da arginina. Qual é a segunda espécie mais abundante em pH 6,0? E em pH 5,0?

Solução Sabemos que o pH de uma espécie intermediária pura (anfiprótica), H_2Arg^+ , é

$$\text{pH do } \text{H}_2\text{Arg}^+ \approx \frac{1}{2}(\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = 5,40$$

Acima de pH 5,40 (e abaixo de $\text{pH} = \text{pK}_2$), esperamos que HArg , a base conjugada de H_2Arg^+ , seja a segunda espécie mais importante. Abaixo de pH 5,40 (e acima de $\text{pH} = \text{pK}_1$), $\text{H}_3\text{Arg}^{2+}$ será a segunda espécie mais importante.

Teste a Você Mesmo Qual é o pH em que $[\text{H}_2\text{Arg}^+] = [\text{Arg}^-]$? (**Resposta:** 10,54)

Faça uma revisão, na Seção 9-2, do exemplo relativo à preparação de um tampão diprótico. Veja como agora tudo faz mais sentido.

A Figura 9-2 resume como interpretar um sistema triprótico. Determinamos as espécies principais comparando o pH da solução com os valores de pK_a .

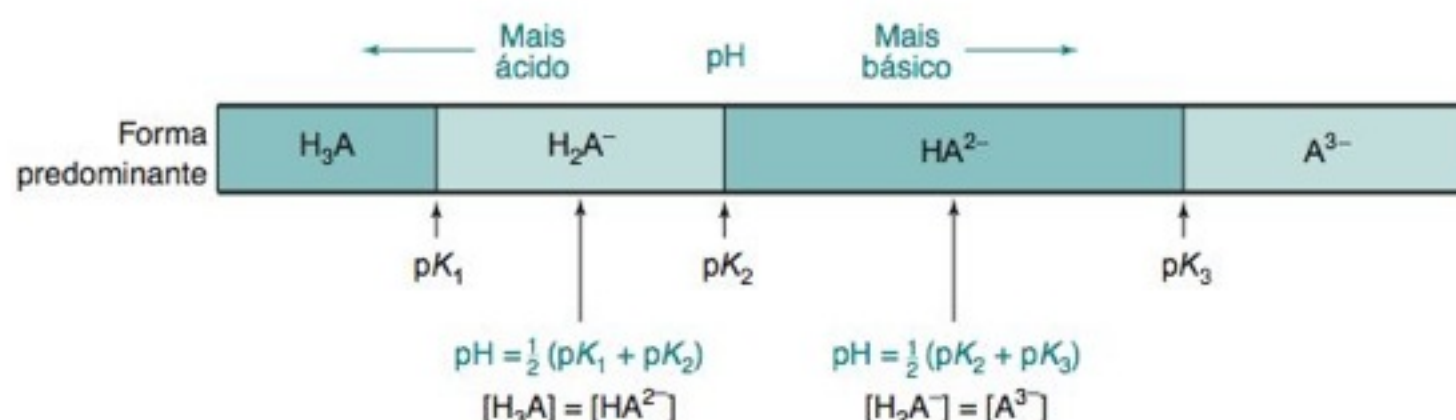


FIGURA 9-2 Forma molecular predominante de um sistema triprótico (H_3A) em diversos intervalos de pH.

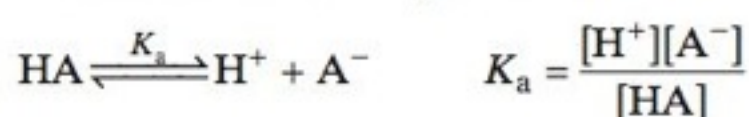
Especiação é a descrição da distribuição das possíveis formas que uma espécie química pode assumir. Para o caso de um ácido ou uma base, a especiação descreve quanto de cada forma protonada está presente. Quando água contaminada com arsênio inorgânico ($\text{AsO}(\text{OH})_3$ e $\text{As}(\text{OH})_3$) é ingerida, ocorre a formação de espécies tais como $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, $(\text{CH}_3)\text{As}(\text{OH})_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$, $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})$, $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ e $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ através de reações de metilação. A especiação descreve quais são as formas e respectivas quantidades presentes.

9-5 Equações de Composição Fracionária

Iremos agora deduzir as equações que permitem obter a fração de um ácido, ou de uma base, em determinado pH. Essas equações são úteis para uma melhor compreensão das titulações ácido-base, das titulações com EDTA e dos equilíbrios eletroquímicos. Elas serão de grande importância no Capítulo 12.

Sistemas Monopróticos

Nosso objetivo é obter uma expressão para a fração de um ácido em cada forma (HA e A^-) em função do pH. Para isso, combinamos a constante de equilíbrio com o balanço de massa. Consideremos um ácido com concentração formal F :



$$\text{Balanço de massa: } F = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Manipulando a expressão do balanço de massa, temos $[\text{A}^-] = F - [\text{HA}]$, que pode ser substituída na expressão do equilíbrio K_a , dando

$$K_a = \frac{[\text{H}^+](F - [\text{HA}])}{[\text{HA}]}$$

ou, após um pouco de manipulação algébrica,

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+]F}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (9-15)$$

A fração de moléculas na forma HA é chamada α_{HA}

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{[\text{HA}]}{F} \quad (9-16)$$

Dividindo a Equação 9-15 por F temos

$$\text{Fração na forma HA: } \alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{F} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (9-17)$$

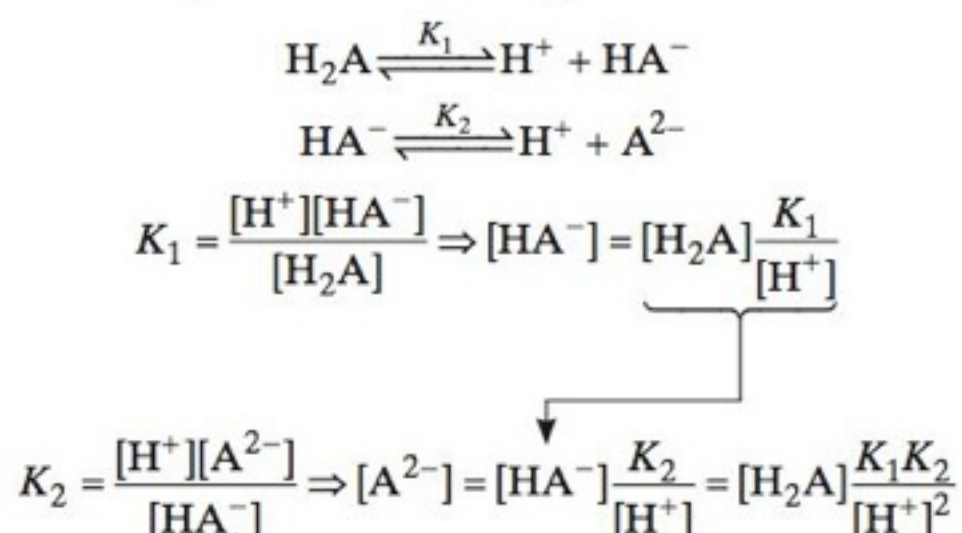
De uma forma semelhante, a fração na forma A^- , simbolizada por α_{A^-} , pode ser obtida:

$$\text{Fração na forma A}^-: \alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{F} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (9-18)$$

A Figura 9-3 mostra α_{HA} e α_{A^-} para um sistema com $\text{p}K_a = 5,00$. Em pH baixo, quase todo o ácido está na forma HA . Em um valor elevado de pH, a forma A^- é a predominante.

Sistemas Dipróticos

A dedução das equações de composição fracionária para um sistema diprótico segue o mesmo raciocínio utilizado para o sistema monoprótico.



α_{HA} = fração das espécies na forma HA
 α_{A^-} = fração das espécies na forma A^-

$$\alpha_{\text{HA}} + \alpha_{\text{A}^-} = 1$$

A fração simbolizada por α_{A^-} significa o mesmo que o grau de dissociação (α), que foi definido anteriormente.

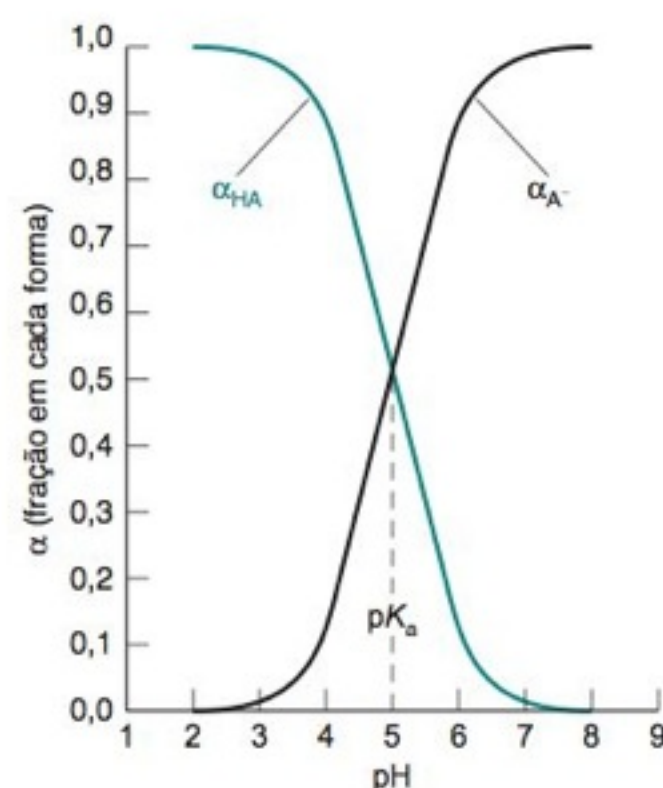


FIGURA 9-3 Diagrama da composição fracionária de um sistema monoprótico com $\text{p}K_a = 5,00$. Abaixo de pH 5, HA é a forma dominante, enquanto acima de pH 5 A^- é a dominante.

α_{H_2A} = fração de espécies na forma H_2A
 α_{HA^-} = fração de espécies na forma HA^-
 $\alpha_{A^{2-}}$ = fração de espécies na forma A^{2-}
 $\alpha_{H_2A} + \alpha_{HA^-} + \alpha_{A^{2-}} = 1$

A forma geral de a para um ácido poliprótico H_nA é

$$\alpha_{H_nA} = \frac{[H^+]^n}{D}$$

$$\alpha_{H_{n-1}A} = \frac{K_1[H^+]^{n-1}}{D}$$

$$\alpha_{H_{n-j}A} = \frac{K_1K_2\cdots K_j[H^+]^{n-j}}{D}$$

onde $D = [H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \cdots + K_1K_2K_3\cdots K_n$.

Como se usam as equações de composição fracionária em bases

Balanço de massa: $F = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$

$$F = [H_2A] + \frac{K_1}{[H^+]}[H_2A] + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}[H_2A]$$

$$F = [H_2A] \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} \right) = [H_2A] \frac{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}{[H^+]^2}$$

Para um sistema diprótico, simbolizamos a fração na forma H_2A como α_{H_2A} , a fração na forma HA^- como α_{HA^-} e a fração na forma A^{2-} como $\alpha_{A^{2-}}$. A partir da definição de α_{H_2A} , podemos escrever

Fração na forma H_2A :

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{F} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad (9-19)$$

Da mesma forma, podemos deduzir as seguintes equações:

Fração na forma HA^- :

$$\alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{F} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad (9-20)$$

Fração na forma A^{2-} :

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{F} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad (9-21)$$

A Figura 9-4 mostra as frações α_{H_2A} , α_{HA^-} e $\alpha_{A^{2-}}$ para o ácido fumárico, cujos dois valores de pK_a estão afastados por apenas 1,46 unidade. O valor de α_{HA^-} cresce somente até 0,73, pois os dois valores de pK estão muito próximos. Existe uma quantidade significativa tanto de H_2A quanto de A^{2-} na região de $pK_1 < pH < pK_2$.

As Equações 9-19 até 9-21 se aplicam igualmente bem para B , BH^+ e BH_2^{2+} obtidas pela dissolução da base B em água. A fração α_{H_2A} se aplica à forma ácida BH_2^{2+} . Da mesma forma, α_{HA^-} se aplica a BH^+ , e $\alpha_{A^{2-}}$ se aplica a B . As constantes K_1 e K_2 são as constantes de dissociação ácida de BH_2^{2+} ($K_1 = K_w/K_{b2}$ e $K_2 = K_w/K_{b1}$).

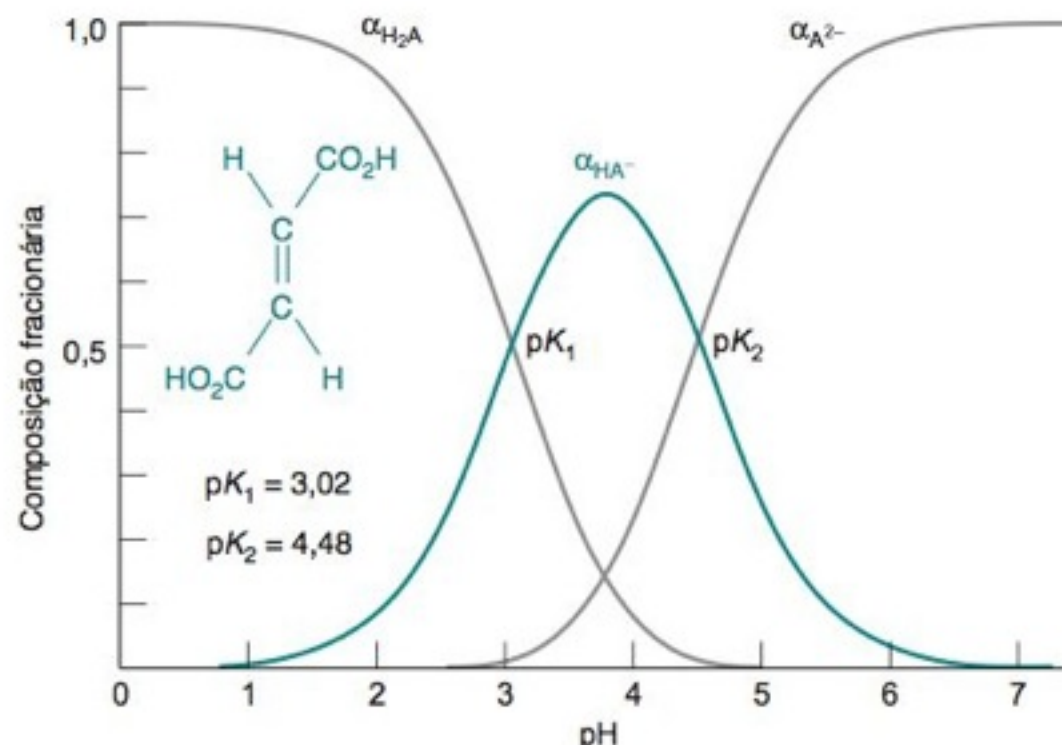
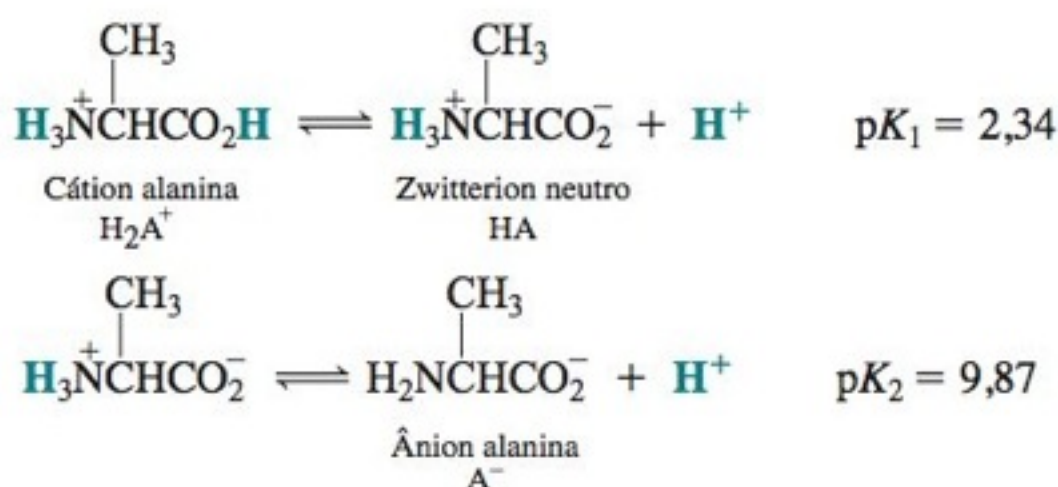


FIGURA 9-4 Diagrama da composição fracionária para o ácido fumárico (ácido *trans*-butenedioico). Em pH baixo, H_2A é a forma dominante. Em pH intermediário, HA^- é a dominante e, em valor de pH elevado, A^{2-} domina. Como pK_1 e pK_2 não diferem muito entre si, a fração de HA^- nunca chega muito perto da unidade.

9-6 pH Isoelétrico e Isoiônico

Os bioquímicos frequentemente se referem ao pH isoeletrico ou isoiônico de moléculas polipróticas, como, por exemplo, as proteínas. Esses termos podem ser entendidos em função de um sistema diprótico, por exemplo, o aminoácido alanina.



O **ponto isoiónico** (ou pH isoiónico) é o pH obtido quando o ácido poliprótico neutro puro HA (o zwitterion neutro) é dissolvido em água. Os únicos íons são H_2A^+ , A^- , H^+ e OH^- . A maior parte da alanina está sob a forma HA, e as concentrações de H_2A^+ e de A^- não são iguais entre si.

O **ponto isoelétrico** (ou pH isoelétrico) é o pH no qual a carga média do ácido poliprótico é zero. A maioria das moléculas está na forma não carregada HA, e as concentrações de H_2A^+ e de A^- são iguais entre si. Existe sempre algum H_2A^+ e algum A^- em equilíbrio com HA.

Quando a alanina é dissolvida em água, o pH da solução, por definição, é o pH *isoiónico*. Como a alanina (HA) é a forma intermediária de um ácido diprótico (H_2A^+), $[H^+]$ é dada por

$$\text{Ponto isoiónico:} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + K_1 K_w}{K_1 + F}} \quad (9-22)$$

onde F é a concentração formal de alanina. Para uma solução 0,10 M de alanina, o pH isoiónico é calculado a partir de

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 (0,10) F + K_1 K_w}{K_1 + (0,10)}} = 7,7 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 6,11$$

A partir da $[H^+]$ de K_1 e de K_2 , podemos calcular, para a alanina pura em água (a solução *isoiónica*), $[H_2A^+] = 1,68 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $[A^-] = 1,76 \times 10^{-5} \text{ M}$. Existe um ligeiro excesso de A^- , pois o HA tem caráter ligeiramente mais ácido do que básico. Ele se dissocia para formar A^- um pouco mais do que ele reage com a água para formar H_2A^+ .

O **ponto isoelétrico** é o pH em que as concentrações de H_2A^+ e de A^- são iguais, e, portanto, a carga média de alanina é zero. Para passarmos de uma solução *isoiónica* (HA puro em água) para uma solução isoelétrica, teríamos apenas que adicionar ácido forte o suficiente para reduzir a concentração de $[A^-]$ e aumentar a concentração de $[H_2A^+]$ até que elas sejam iguais. A adição de um ácido necessariamente diminui o pH. Para a alanina, o pH isoelétrico deve ser menor que o pH isoiónico.

Calculamos o pH isoelétrico escrevendo primeiro as expressões para as concentrações do $[H_2A^+]$ e do $[A^-]$:

$$[H_2A^+] = \frac{[HA][H^+]}{K_1} \quad [A^-] = \frac{K_2[HA]}{[H^+]}$$

Admitindo que $[H_2A^+] = [A^-]$, encontramos:

$$\frac{[HA][H^+]}{K_1} = \frac{K_2[HA]}{[H^+]} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

que resulta em

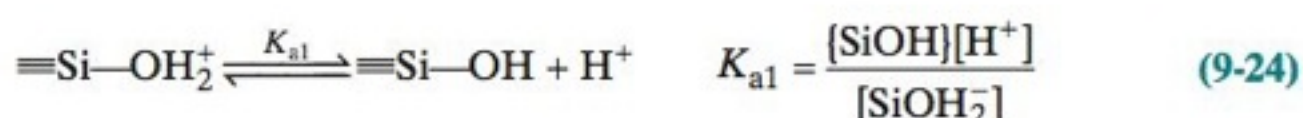
$$\text{Ponto isoelétrico:} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) \quad (9-23)$$

Para um aminoácido diprótico, o pH isoelétrico é equidistante entre os dois valores de $\text{p}K_a$. O ponto isoelétrico da alanina é $\frac{1}{2}(2,34 + 9,87) = 6,10$.

Os pontos isoelétricos e isoiónicos para um ácido poliprótico possuem valores semelhantes. No pH isoelétrico, a carga média da molécula é zero; assim $[H_2A^+] = [A^-]$ e $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$. No ponto isoiónico, o pH é dado pela Equação 9-22, e $[H_2A^+]$ não é exatamente igual a $[A^-]$.

Para uma proteína, o pH *isoiónico* é o pH de uma solução contendo a proteína pura sem nenhum outro íon, exceto H^+ e OH^- . As proteínas geralmente são isoladas em uma forma carregada junto com contraíons, tais como Na^+ , NH_4^+ ou Cl^- . Quando a proteína é submetida a uma *diálise* intensiva (Demonstração 26-1) contra água pura, o pH do compartimento da proteína se aproxima do ponto isoiónico se os contraíons estiverem livres para passar através da membrana de diálise semipermeável que retém a proteína. O ponto *isoelétrico* é o pH no qual a proteína não apresenta nenhuma carga líquida. O Boxe 9-3 descreve como as proteínas podem ser isoladas em função dos seus diferentes pontos isoelétricos.

Propriedades relacionadas à acidez e basicidade são a acidez superficial de sólidos⁷ e o pH do ponto de carga zero.⁸ As superfícies de alguns minerais, argilas ou mesmo de substâncias orgânicas se comportam como ácidos e bases. A superfície da sílica (SiO_2) da areia ou do vidro pode ser representada, de maneira simplificada, como um ácido diprótico:



O **pH isoiónico** é o pH do ácido poliprótico neutro e puro.

O **pH isoelétrico** é o pH no qual a carga média do ácido poliprótico é 0.

A alanina é a forma intermediária de um ácido diprótico; por isso devemos utilizar a Equação 9-11 para determinar o pH.

O ponto isoelétrico é equidistante entre os dois valores de $\text{p}K_a$, com um valor "próximo" das espécies intermediárias neutras.



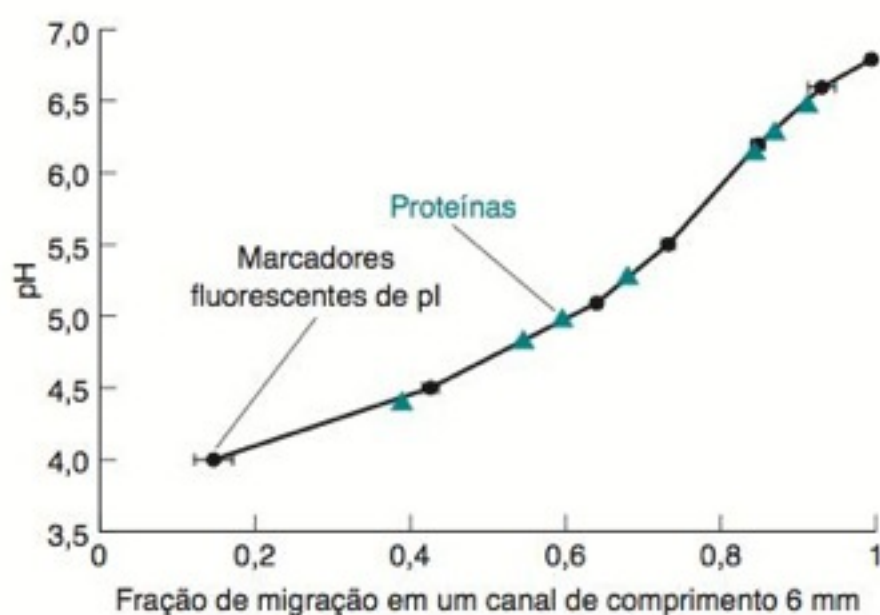
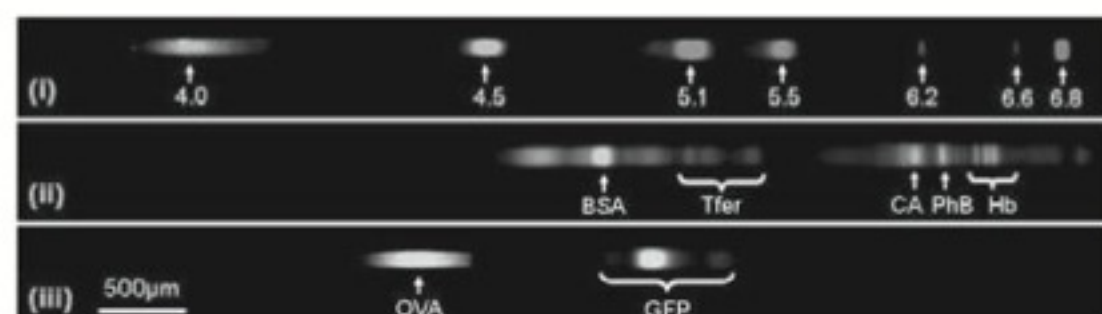
A notação Si representa um átomo de silício da superfície. Os grupos silanóis (Si-OH) podem doar ou aceitar prótons e, com isso, conferir carga negativa ou positiva à superfície do sólido. No cálculo das constantes de equilíbrio, as concentrações das espécies da superfície $[\text{SiOH}_2^+]$, $[\text{SiOH}]$ e $[\text{SiO}^-]$ são medidas em número de moles por grama do sólido.

O pH do ponto de carga zero é o valor do pH no qual $[\text{SiOH}_2^+] = [\text{SiO}^-]$, o que significa que a superfície não possui carga. Como no caso do ponto isoelétrico de um ácido diprótico, o pH do ponto de carga zero é igual a $\frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$. As partículas coloidais (cujos diâmetros situam-se na faixa de 1 a 500 nm) tendem a permanecer dispersas quando possuem carga. Entretanto, elas tendem a flocular (se agregam e precipitam) próximas ao pH do ponto de carga zero. Em eletroforese capilar (Capítulo 25), a carga da superfície do capilar de sílica determina a taxa com que o solvente se move através do capilar.

BOXE 9-3 Focalização Isoelétrica

No ponto isoelétrico, a carga média de todas as formas de uma proteína é igual a zero. Portanto, ela não migra em um campo elétrico quando está em seu pH isoelétrico. Esse efeito é o fundamento de uma técnica de separação de proteínas, denominada **focalização isoelétrica**. Uma mistura de proteínas é submetida a um campo elétrico em um meio especificamente desenvolvido para produzir um gradiente de pH. As moléculas carregadas positivamente movem-se em direção ao polo negativo, e as moléculas carregadas negativamente movem-se em direção ao polo positivo. Cada proteína migra até alcançar o ponto onde o pH é igual ao seu pH isoelétrico. Nesse ponto, a proteína não possui carga líquida e não se move mais. Assim, cada proteína presente na mistura é focalizada em uma pequena região que corresponde ao seu pH isoelétrico.

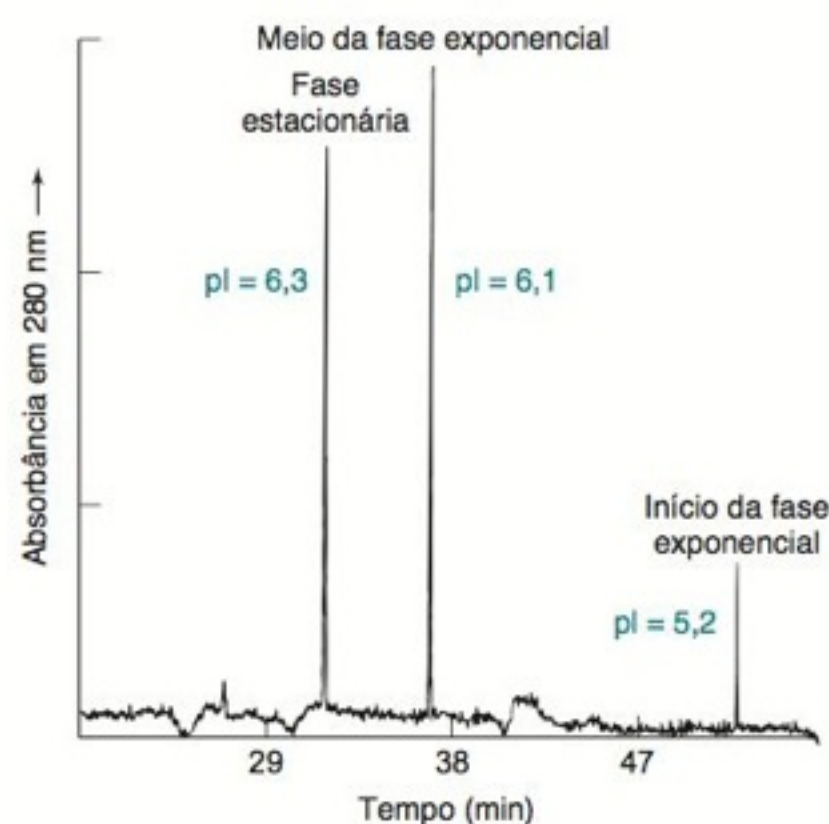
A focalização isoelétrica em um capilar de 6 mm de comprimento e largura de 100 μm gravada em um vidro de sílica é mostra-



Focalização isoelétrica em um "laboratório em um chip" (*lab-on-a-chip*). (i) Marcadores fluorescentes de pI. (ii) e (iii) Separação de proteínas contendo marcadores fluorescentes: (OVA) albumina de ovo; (GFP) proteína verde fluorescente; (BSA) albumina de sangue bovino; (Tfer) transferrina; (CA) anidrase carbônica; (PhB) fosforilase B; e (Hb) hemoglobina. [G. J. Sommer, A. K. Singh e A. V. Hatch, "On-Chip Isoelectric Focusing Using Photopolymerized Immobilized pH Gradients", *Anal. Chem.* **2008**, 80, 3327.]

da na parte inferior esquerda deste box. A prancha (i) mostra os marcadores fluorescentes com pontos isoelétricos (chamados pI) conhecidos em uma corrida como padrões. As pranchas (ii) e (iii) mostram as separações de proteínas contendo marcadores fluorescentes. As proteínas migram até que atinjam seus pH isoelétricos e então param de se mover. Se uma molécula se desloca para fora de sua região isoelétrica, ela torna-se carregada e imediatamente migra de volta à sua zona isoelétrica. O gráfico mostra o pH medido contra a distância percorrida no capilar. As separações ou reações conduzidas em capilares em chips de vidro ou de polímero são exemplos de práticas de *laboratório em um chip* (Seção 25-8).

A figura a seguir mostra a separação de um conjunto de células de levedura em três estágios diferentes de crescimento (início da fase exponencial, meio da fase exponencial e fase estacionária) por focalização isoelétrica dentro de um tubo capilar de sílica. A superfície das células sofre modificações de suas propriedades ácido-base (e, consequentemente, muda o valor de pI) durante o crescimento da colônia.



Focalização isoelétrica capilar de células de levedura retiradas de três estágios de crescimento. Após focalizarem-se as células em seus pH isoelétricos, a entrada de líquido no capilar foi conectada em uma altura mais elevada e o conteúdo do capilar foi drenado para um detector de ultravioleta, dando origem aos três picos observados na figura. A abcissa do gráfico é o tempo necessário para as três bandas atingirem o detector. [De R. Shen, S. J. Berger e R. D. Smith, "Capillary Isoelectric Focusing of Yeast Cells", *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4603.]

Termos Importantes

ácidos e bases dipróticos
ácidos e bases polipróticos
aminoácido

anfiprótico
espeiação
focalização isoelétrica

hidrólise
ponto isoelétrico

ponto isoônico
zwitterion (íon duplo)

Resumo

Os ácidos e bases dipróticos se dividem em três categorias:

1. A forma completamente ácida, H_2A , comporta-se como um ácido monoprótico, $H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$, para o qual resolvemos a equação $K_{a1} = x^2/(F - x)$, onde $[H^+] = [HA^-] = x$ e $[H_2A] = F - x$. A partir de $[HA^-]$ e $[H^+]$, $[A^{2-}]$ pode ser calculada a partir da constante de equilíbrio K_{a2} .
2. A forma completamente básica, A^{2-} , comporta-se como uma base, $A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^-$, para a qual resolvemos a equação $K_{b1} = x^2/(F - x)$, onde $[OH^-] = [HA^-] = x$ e $[A^{2-}] = F - x$. A partir dessas concentrações, $[H_2A]$ pode ser calculada a partir das constantes de equilíbrio K_{a1} ou K_{b2} .
3. A forma intermediária (anfiprótica), HA^- , é simultaneamente um ácido e uma base. Seu pH é dado por

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + K_1 K_w}{K_1 + F}}$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de dissociação ácida para H_2A e F é a concentração formal do intermediário. Na maioria dos casos, essa equação se reduz à forma $pH \approx \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$, onde o pH é independente da concentração.

Em sistemas tripróticos, existem duas formas intermediárias. O pH de cada uma é determinado com uma equação análoga à da forma intermediária de um sistema diprótico. Os sistemas

tripróticos também possuem uma forma totalmente ácida e uma forma totalmente básica; estas podem ser tratadas como monopróticas para o cálculo do pH. Para tampões polipróticos escrevemos a equação apropriada de Henderson-Hasselbalch juntando as duas espécies principais do sistema. O pK nessa equação é o que se aplica ao ácido no denominador do termo logarítmico.

A espécie principal de um sistema monoprótico ou poliprótico é encontrada pela comparação do pH com os diversos valores de pK_a . Para $pH < pK_1$, a espécie completamente protonada, H_nA , é a forma predominante. Para $pK_1 < pH < pK_2$, a forma $H_{n-1}A^-$ é favorecida, e em cada valor de pK sucessivo a próxima espécie desprotonada torna-se a espécie principal. Finalmente, em valores de pH maiores do que o maior pK , a forma completamente básica (A^{n-}) é a dominante. A composição fracionária de uma solução é expressa por α , que é calculada pelas Equações 9-17 e 9-18 para um sistema monoprótico e pelas Equações 9-19 a 9-21 para um sistema diprótico.

O pH isoelétrico de um composto poliprótico é o pH em que a carga média de todas as espécies é zero. Para um aminoácido diprótico cuja forma anfiprótica é neutra, o pH isoelétrico é dado por $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$. O pH isoônico de uma espécie poliprótica é o pH que deve existir em uma solução contendo somente os íons derivados da espécie poliprótica neutra e da H_2O . Para um aminoácido diprótico cuja forma anfiprótica é neutra, o pH isoônico é determinado a partir de $[H^+] = \sqrt{(K_1 K_2 F + K_1 K_w)/(K_1 + F)}$, onde F é a concentração formal do aminoácido.

Exercícios

9-A. Determine o pH e as concentrações de H_2SO_3 , HSO_3^- e SO_3^{2-} em cada uma das seguintes soluções: (a) 0,050 M de H_2SO_3 ; (b) 0,050 M de $NaHSO_3$; (c) 0,050 M de Na_2SO_3 .

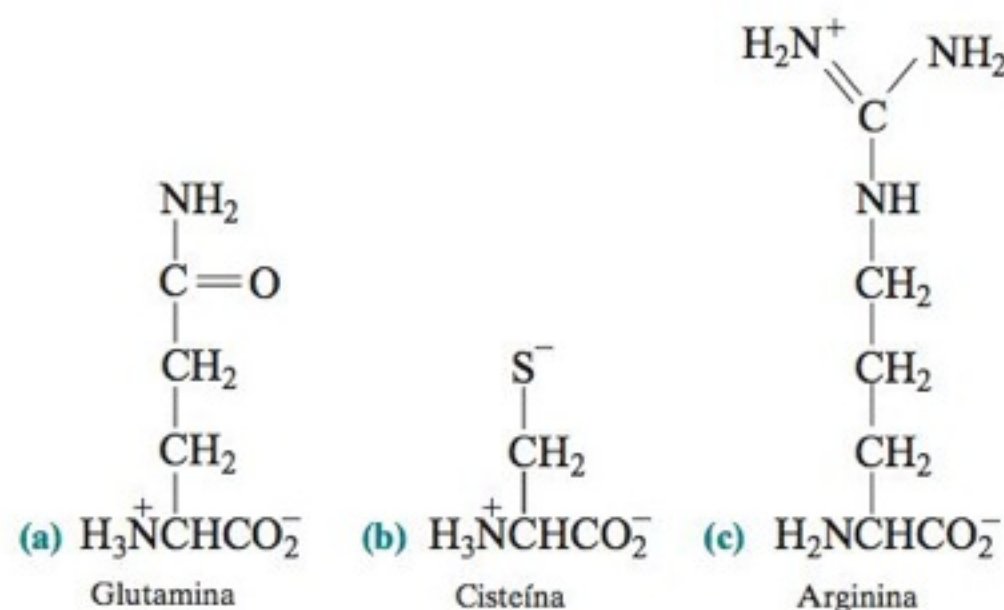
9-B. (a) Quantos gramas de $NaHCO_3$ (MF 84,007) devem ser adicionados a 4,00 g de K_2CO_3 (MF 138,206) em 500 mL de água, para termos um pH igual a 10,80?

(b) Qual é o pH, se 100 mL de solução de HCl 0,100 M forem adicionados à solução em (a)?

(c) Quantos mililitros de HNO_3 0,320 M devem ser adicionados a 4,00 g de K_2CO_3 para se ter um pH igual a 10,00 em 250 mL de solução?

9-C. Quantos mililitros de KOH 0,800 M devem ser adicionados a 5,02 g de ácido 1,5-pentanodioico ($C_5H_8O_4$, MF 132,11) para se ter uma solução com pH igual a 4,40, quando diluída a 250 mL?

9-D. Calcule o pH de uma solução 0,010 M de cada aminoácido na forma apresentada a seguir.



9-E. (a) Represente a estrutura da forma predominante (espécie principal) do 1,3-di-hidroxibenzeno, em pH igual a 9,00 e em pH igual a 11,00.

(b) Qual é a segunda espécie mais abundante em cada pH?

(c) Calcule a porcentagem na forma principal em cada pH.

9-F. Represente as estruturas das formas predominantes do ácido glutâmico e da tirosina em pH 9,0 e em pH 10,0. Qual é a segunda espécie mais abundante em cada pH?

9-G. Calcule o pH isoônico de uma solução de lisina 0,010 M.

Problemas

Ácidos e Bases Dipróticos

9-1. Considere HA^- a forma intermediária de um ácido diprótico. O K_a para essa espécie é 10^{-4} e o K_b é 10^{-8} . Todavia, as reações de K_a e de K_b ocorrem quase na mesma extensão quando NaHA é dissolvido em água. Explique.

9-2. Represente a estrutura geral de um aminoácido. Por que alguns aminoácidos na Tabela 9-1 possuem dois valores de pK e outros possuem três?

9-3. Escreva as reações químicas para o aminoácido prolina cujas constantes de equilíbrio são K_{b1} e K_{b2} . Determine os valores de K_{b1} e de K_{b2} .

9-4. Considere o ácido diprótico H_2A com $K_1 = 1,00 \times 10^{-4}$ e $K_2 = 1,00 \times 10^{-8}$. Determine o pH e as concentrações de H_2A , HA^- e A^{2-} em cada uma das soluções seguintes: **(a)** H_2A 0,100 M; **(b)** NaHA 0,100 M; **(c)** Na_2A 0,100 M.

9-5. Simbolizamos o ácido malônico, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, por H_2M . Determine o pH e as concentrações de H_2M , HM^- e M^{2-} em cada uma das seguintes soluções: **(a)** H_2M 0,100 M; **(b)** NaHM 0,100 M; **(c)** Na_2M 0,100 M.


9-6. Calcule o pH de uma solução de piperazina 0,300 M. Calcule a concentração de cada forma de piperazina nesta solução.

9-7. Utilize o método do Boxe 9-2 para calcular as concentrações de H^+ , H_2A , HA^- e A^{2-} em uma solução de oxalato monossódico, NaHA , 0,001 00 M.

9-8. Atividade. Neste problema calculamos, levando em consideração as atividades, o pH da forma intermediária de um ácido diprótico.

(a) Deduza a Equação 9-11 para uma solução de hidrogenoftalato de potássio (K^+HP^- no exemplo após a Equação 9-12). Não despreze os coeficientes de atividades nessa dedução.

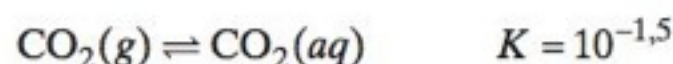
(b) Calcule o pH de uma solução de KHP 0,050 M, utilizando os resultados obtidos em **(a)**. Considere que os tamanhos de HP^- e de P^{2-} são iguais a 600 pm.

9-9.  *Forma intermediária de um ácido diprótico.* Use o método descrito no Boxe 9-2 para determinar o pH e a concentração de HA^- em uma solução 0,01 F do sal anfiprótico Na^+HA^- , obtido a partir do ácido diprótico H_2A com $\text{p}K_1 = 4$ e **(a)** $\text{p}K_2 = 8$ ou **(b)** $\text{p}K_2 = 5$.

9-10. Dedução da Equação 9-10 para determinação do pH da forma intermediária do Na^+HA^- . A dedução neste capítulo foi feita para o composto HL, a forma intermediária de H_2L^+ . Escreva os balanços de carga e de massa para Na^+HA^- a uma concentração formal F. Substitua $[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$ para $[\text{Na}^+]$ no balanço de carga. Após cancelar os termos iguais nos dois lados, expresse todas as concentrações em termos de $[\text{HA}^-]$ e $[\text{H}^+]$. Resolva para $[\text{H}^+]$ e mostre que você chegou a uma expressão idêntica à Equação 9-10.

9-11. Equilíbrio heterogêneo. O CO_2 se dissolve em água para dar “ácido carbônico” (que é principalmente CO_2 dissolvido como descrito no Boxe 6-4).

9-H. A lisina neutra pode ser escrita como HL. As outras formas da lisina são H_3L^{2+} , H_2L^+ e L^- . O ponto isoelétrico é o pH no qual a carga média da lisina é zero. Portanto, no ponto isoelétrico, $2[\text{H}_3\text{L}^{2+}] + [\text{H}_2\text{L}^+] = [\text{L}^-]$. Use essa condição para calcular o pH isoelétrico da lisina.



(A constante de equilíbrio é chamada de *constante da lei de Henry* para o dióxido de carbono, pois a lei de Henry estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão do gás.) As constantes de dissociação ácida tabeladas para o “ácido carbônico” no Apêndice G se aplicam para o $\text{CO}_2(\text{aq})$. Dado que P_{CO_2} na atmosfera é $10^{-3,4}$ atm, determine o pH da água em equilíbrio com a atmosfera.

9-12. Efeito da temperatura na acidez do ácido carbônico e na solubilidade do CaCO_3 . O Boxe 9-1 estabelece que a vida marinha com conchas e esqueletos de CaCO_3 está ameaçada de extinção nas águas frias polares antes que aconteça o aquecimento das águas tropicais. As seguintes constantes de equilíbrio se aplicam à água do mar a 0°C e 30°C , quando as concentrações são medidas em número de mols por kg de água do mar e a pressão em bars:



$$K_H = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{P_{\text{CO}_2}} = 10^{-1,2073} \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ a } 0^\circ\text{C}$$

$$= 10^{-1,6048} \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ a } 30^\circ\text{C}$$



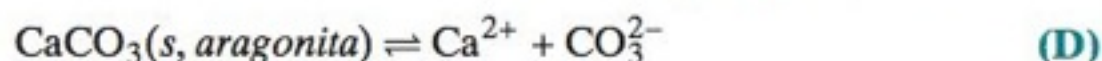
$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = 10^{-6,1004} \text{ mol kg}^{-1} \text{ a } 0^\circ\text{C}$$

$$= 10^{-5,8008} \text{ mol kg}^{-1} \text{ a } 30^\circ\text{C}$$



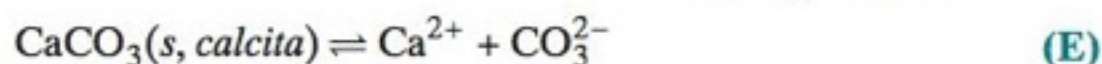
$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-9,3762} \text{ mol kg}^{-1} \text{ a } 0^\circ\text{C}$$

$$= 10^{-8,8324} \text{ mol kg}^{-1} \text{ a } 30^\circ\text{C}$$



$$K_{\text{ps}}^{\text{arg}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-6,1113} \text{ mol kg}^{-1} \text{ a } 0^\circ\text{C}$$

$$= 10^{-6,1391} \text{ mol kg}^{-1} \text{ a } 30^\circ\text{C}$$



$$K_{\text{ps}}^{\text{cal}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-6,3662} \text{ mol kg}^{-1} \text{ a } 0^\circ\text{C}$$

$$= 10^{-6,3713} \text{ mol kg}^{-1} \text{ a } 30^\circ\text{C}$$

A primeira constante de equilíbrio é chamada de K_H para a Lei de Henry (Problema 9-11). As unidades são dadas para lembrá-lo das unidades que você precisa utilizar.

(a) Combine as expressões para K_H , K_{a1} e K_{a2} para encontrar uma expressão para $[\text{CO}_3^{2-}]$ em termos de P_{CO_2} e $[\text{H}^+]$.

(b) A partir do resultado em **(a)**, calcule $[\text{CO}_3^{2-}]$ (mol kg^{-1}) em $P_{\text{CO}_2} = 800 \text{ } \mu\text{bar}$ e $\text{pH} = 7,8$ na temperatura de 0°C (oceano polar) e 30°C (oceano tropical). Essas são as condições que podem

ser atingidas em torno do ano 2100 se continuarmos a liberar CO_2 na velocidade atual.

(c) A concentração de Ca^{2+} no oceano é 0,010 M. Faça uma previsão se a aragonita e a calcita se dissolverem nas condições de (b).

Tampões Dipróticos

9-13. Quantos gramas de Na_2CO_3 (MF 105,99) devem ser misturados com 5,00 g de NaHCO_3 (MF 84,01) para produzir 100 mL de tampão com pH 10,00?

9-14. Quantos mililitros de NaOH 0,202 M devem ser adicionados a 25,0 mL de ácido salicílico (ácido 2-hidroxibenzoico) 0,023 3 M para ajustar o pH em 3,50?

9-15. Descreva como você pode preparar exatamente 100 mL do tampão picolínico 0,100 M, pH 5,50. Os materiais de partida possíveis, são o ácido picolínico puro (ácido piridino-2-carboxílico, MF 123,11), solução de HCl 1,0 M e solução de NaOH 1,0 M. Aproximadamente quantos mililitros de HCl ou de NaOH serão necessários?

9-16. Quantos gramas de Na_2SO_4 (MF 142,04) devem ser adicionados a quantos gramas de ácido sulfúrico (MF 98,08) para se ter 1,00 L de tampão com pH 2,80 e uma concentração total de enxofre ($= \text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{SO}_4$) de 0,200 M?

Ácidos e Bases Polipróticos

9-17. O fosfato presente em uma concentração de 0,01 M é um dos principais tampões no plasma sanguíneo, cujo pH é 7,45. O fosfato seria útil se o pH do plasma fosse de 8,5?

9-18. Começando com as espécies totalmente protonadas, escreva cada etapa das reações de dissociação ácida dos aminoácidos ácidos glutâmico e tirosina. Certifique-se de retirar os prótons na ordem correta. Que espécies são as moléculas neutras que chamamos de ácido glutâmico e tirosina?

9-19. (a) Calcule a razão $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ em uma solução 0,050 0 M de KH_2PO_4 .

(b) Determine a mesma razão para uma solução de K_2HPO_4 0,050 0 M.

9-20. (a) Qual dos dois compostos seguintes você misturaria para fazer um tampão com pH 7,45: H_3PO_4 (MF 98,00), NaH_2PO_4 (MF 119,98), Na_2HPO_4 (MF 141,96) e Na_3PO_4 (MF 163,94)?

(b) Se você quisesse preparar 1,00 L do tampão com uma concentração total de fosfato de 0,050 0 M, quantos gramas de cada um dos dois compostos selecionados você misturaria?

(c) Se você fizer o que calculou em (b), não terá um pH de exatamente 7,45. Explique como você realmente prepararia esse tampão no laboratório.

9-21. Determine o pH e a concentração de cada espécie de lisina em uma solução de lisina·HCl, monoclórato de lisina, 0,010 0 M.

9-22. Quantos mililitros de uma solução de KOH 1,00 M devem ser adicionados a 100 mL de uma solução contendo 10,0 g de cloridrato de histidina ($\text{His}\cdot\text{HCl}$, MF 191,62) para obter um pH de 9,30?

9-23. (a) Usando os coeficientes de atividade, calcule o pH de uma solução contendo uma razão molar 2,00:1,00 de $\text{HC}^{2-}:\text{C}^{3-}$, onde H_3C é o ácido cítrico. Admita que a força iônica seja de 0,010 M.

(b) Qual será o pH se a força iônica se elevar a 0,10 M e a razão molar $\text{HC}^{2-}:\text{C}^{3-}$ for mantida constante?

Qual É a Espécie Principal?

9-24. O ácido HA possui $\text{p}K_a = 7,00$.

(a) Qual é a espécie principal, HA ou A^- , em pH 6,00?

(b) Qual é a espécie principal em pH 8,00?

(c) Qual é a razão $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ em pH 7,00? E em pH 6,00?

9-25. O ácido diprótico H_2A possui $\text{p}K_1 = 4,00$ e $\text{p}K_2 = 8,00$.

(a) Em que pH $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{HA}^-]$?

(b) Em que pH $[\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}]$?

(c) Qual é a espécie principal em pH 2,00: H_2A , HA^- ou A^{2-} ?

(d) Qual é a espécie principal em pH 6,00?

(e) Qual é a espécie principal em pH 10,00?

9-26. A base B possui $\text{p}K_b = 5,00$.

(a) Qual é o valor de $\text{p}K_a$ para o ácido BH^+ ?

(b) Em que pH $[\text{BH}^+] = [\text{B}]$?

(c) Qual é a espécie principal em pH 7,00: B ou BH^+ ?

(d) Qual é a razão $[\text{B}]/[\text{BH}^+]$ em pH 12,00?

9-27. Represente a estrutura da forma predominante do piridoxal-5-fosfato em pH 7,00.

Equações de Composição Fracionária

9-28. O ácido HA possui $\text{p}K_a = 4,00$. Use as Equações 9-17 e 9-18 para determinar a fração na forma de HA e a fração na forma de A^- em pH = 5,00. Sua resposta está de acordo com o que você espera para a razão $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ em pH 5,00?

9-29. Um composto dibásico, B, possui $\text{p}K_{b1} = 4,00$ e $\text{p}K_{b2} = 6,00$. Determine a fração na forma de BH_2^{2+} em pH 7,00 usando a Equação 9-19. Observe que K_1 e K_2 na Equação 9-19 são as constantes de dissociação ácida para o BH_2^{2+} ($K_1 = K_w/K_{b2}$ e $K_2 = K_w/K_{b1}$).

9-30. Que fração de etano-1,2-ditiol está em cada uma das formas (H_2A , HA^- , A^{2-}) em pH 8,00? E em pH 10,00?

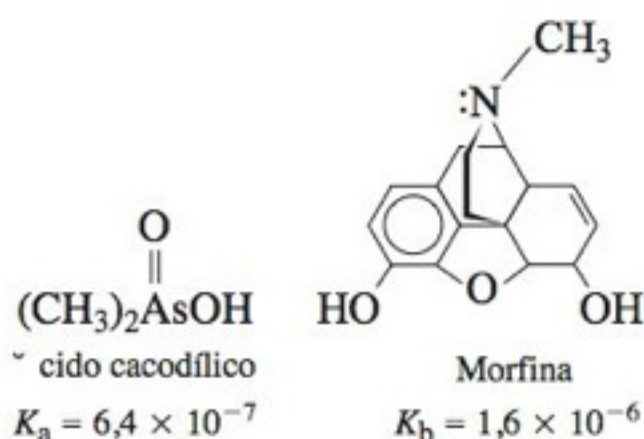
9-31. Calcule $\alpha_{\text{H}_2\text{A}}$, α_{HA^-} e $\alpha_{\text{A}^{2-}}$ para o ácido *cis*-butenodiolico em pH 1,00; 1,92; 6,00; 6,27 e 10,00.


9-32. (a) Deduza as equações para $\alpha_{\text{H}_3\text{A}}$, $\alpha_{\text{H}_2\text{A}^+}$, $\alpha_{\text{HA}^{2+}}$ e $\alpha_{\text{A}^{3+}}$ para um sistema triprótico.


(b) Calcule os valores dessas frações para o ácido fosfórico em pH 7,00.

9-33. Uma solução contendo ácido acético, ácido oxálico, amônia e piridina possui um pH de 9,00. Qual a fração de amônia não protonada?

9-34. Uma solução foi preparada a partir de 10,0 mL de uma solução de ácido cacodílico 0,100 M e 10,0 mL de uma solução de NaOH 0,080 0 M. A essa mistura foi adicionado 1,00 mL de solução de morfina $1,27 \times 10^{-6}$ M. Chamando a morfina de B, calcule a fração de morfina presente na forma BH^+ .




9-35.  *Composição fracionária em um sistema diprótico.* Faça uma planilha eletrônica que utilize as Equações 9-19 a 9-21 para calcular as três curvas na Figura 9-4. Faça a representação gráfica dessas três curvas em uma figura bem documentada.

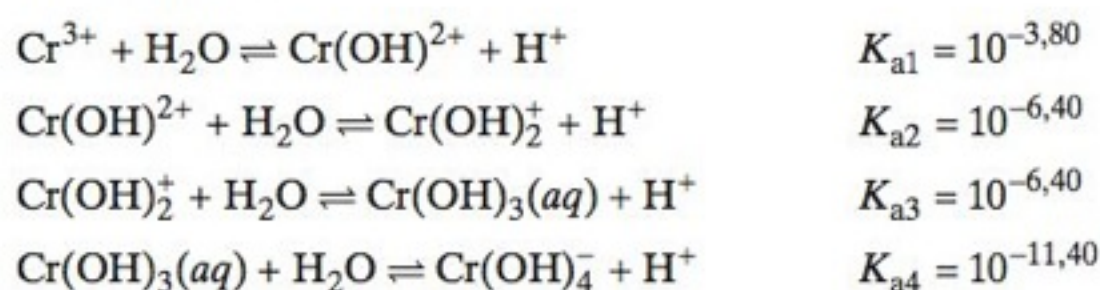
9-36.  *Composição fracionária em um sistema triprótico.* Para um sistema triprótico, as equações de composição fracionária são

$$\alpha_{H_3A} = \frac{[H^+]^3}{D} \quad \alpha_{HA^{2-}} = \frac{K_1 K_2 [H^+]}{D}$$

$$\alpha_{H_2A^-} = \frac{K_1 [H^+]^2}{D} \quad \alpha_{H^{3-}} = \frac{K_1 K_2 K_3}{D}$$

onde $D = [H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3$. Use essas equações para fazer um diagrama de composição fracionária para o aminoácido tirosina, análogo ao da Figura 9-4. Qual é a fração de cada espécie em pH 10,00?

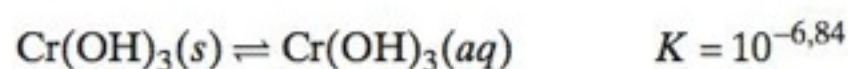
9-37.  *Composição fracionária de um sistema tetraprótico.* Prepare um diagrama de composição fracionária análogo ao da Figura 9-4 para o sistema tetraprótico deduzido a partir da hidrólise do Cr^{3+} :



(Sim, os valores de K_{a2} e de K_{a3} são iguais.)

(a) Use essas constantes de equilíbrio para fazer o diagrama da composição fracionária para esse sistema tetraprótico.

(b) Você deve fazer a próxima etapa usando o raciocínio e a calculadora, e não a planilha eletrônica. A solubilidade do $Cr(OH)_3$ é dada por



Que concentração de $Cr(OH)_3(aq)$ está em equilíbrio com o $Cr(OH)_3(s)$?

(c) Qual é a concentração de $Cr(OH)^{2+}$ em equilíbrio com $Cr(OH)_3(s)$ se o pH da solução está ajustado para 4,00?

pH Isoelétrico e Isoiônico

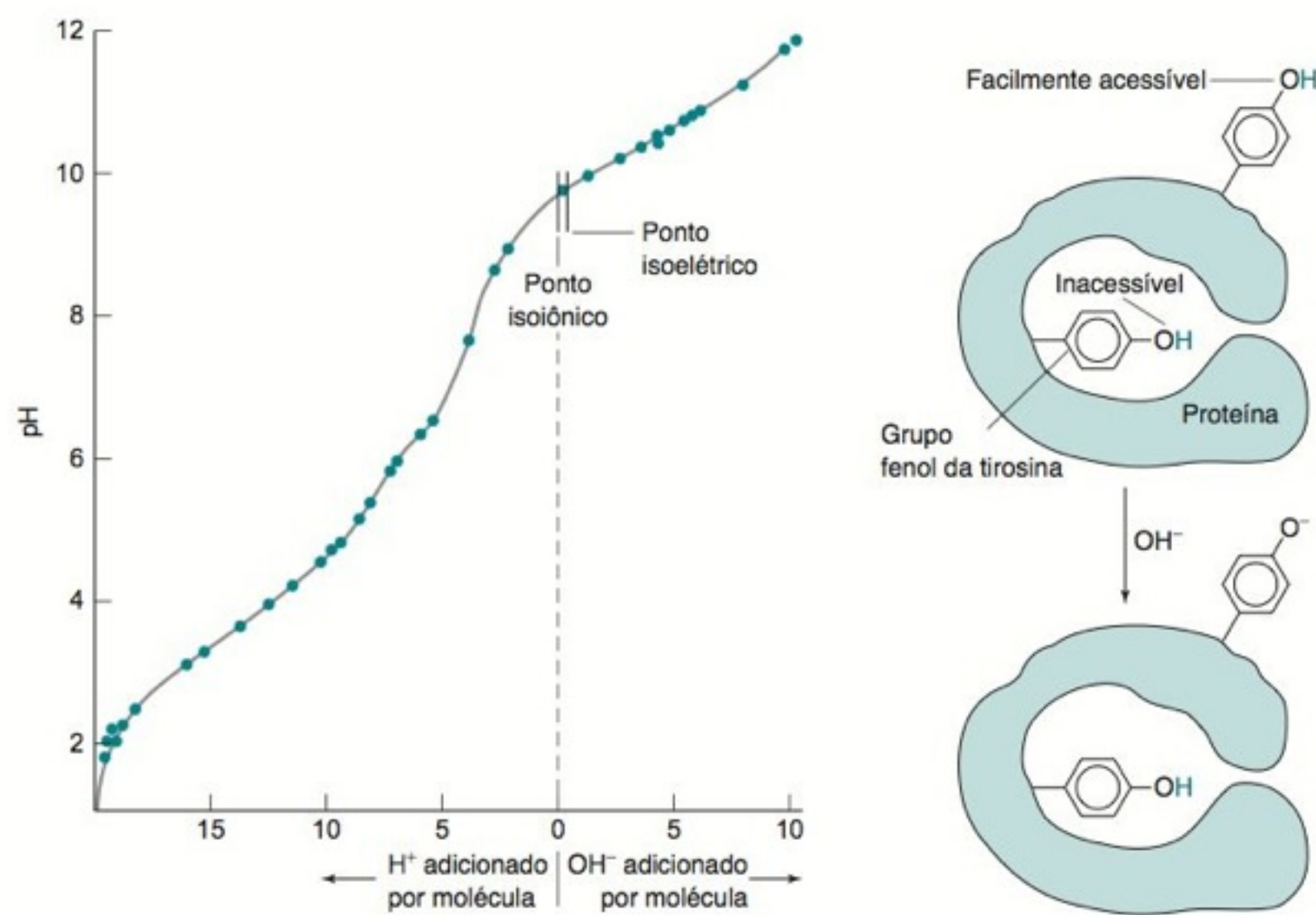
9-38. Qual é a diferença entre o pH isoeletrico e o pH isoiônico de uma proteína com vários substituintes ácidos e básicos diferentes?

9-39. O que está errado com o seguinte enunciado: Em seu ponto isoeletrico, a carga em todas as moléculas de uma determinada proteína é zero?

9-40. Calcule o pH isoeletrico e o pH isoiônico de uma solução de treonina 0,010 M.

9-41. Explique como funciona a focalização isoeletrica.

TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE DE UMA PROTEÍNA



Titulação ácido-base da enzima ribonuclease. O ponto isoiônico corresponde ao valor de pH quando a proteína está pura, isto é, sem íons presentes, exceto H⁺ e OH⁻. O ponto isoelétrico é o valor de pH em que a carga média da proteína é zero. [De C. T. Tanford e J. D. Hauenstein, "Hydrogen Ion Equilibria of Ribonuclease", *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 5287.]

Se a tirosina está profundamente envolvida dentro da proteína, ela não é facilmente acessível e uma grande concentração de OH⁻ é necessária para remover o próton do grupo fenol.

A enzima ribonuclease é uma proteína com 124 aminoácidos. Sua função é quebrar o ácido ribonucleico (ARN, em inglês RNA) em pequenos fragmentos. Uma solução contendo apenas a proteína pura, sem outros íons presentes, exceto H⁺ e OH⁻ oriundos da proteína e da água, é considerada *isoiônica*. A partir do ponto isoiônico próximo ao pH 9,6 no gráfico, a proteína pode ser titulada com um ácido ou com uma base. Dos 124 aminoácidos da enzima, 16 podem ser protonados por um ácido e 20 podem perder prótons para uma base que foi adicionada. A partir da forma da curva de titulação, é possível deduzir o pK_a aproximado para cada grupo titulável.^{1,2} Essa informação, por sua vez, permite inferir o ambiente ocupado por esse aminoácido em sua posição na estrutura da proteína. Na ribonuclease, três resíduos de tirosina exibem valores de pK_a "normais" (≈ 10) (Tabela 9-1) e outros três têm $pK_a > 12$. Uma interpretação é que três grupos de tirosina são acessíveis pelo OH⁻ e três estão envolvidos dentro da proteína, onde eles não são facilmente titulados. A linha contínua na figura é calculada a partir dos valores de pK_a para todos os grupos tituláveis.

Podemos calcular curvas de titulação teóricas para enzimas a partir do conhecimento de certos aspectos de sua estrutura cristalina e de considerações simples de natureza eletrostática. Os aminoácidos que têm atividade catalítica em um sítio ativo apresentam valores de pK_a bastante perturbados e um comportamento incomum no qual eles se encontram parcialmente protonados em uma larga faixa de pH.³ A princípio, essas titulações permitem identificar o sítio ativo de uma proteína cuja estrutura é conhecida – porém a sua funcionalidade não é conhecida.

A **lipofilicidade** é um parâmetro que caracteriza a solubilidade de certas substâncias com atividade biológica em solventes apolares. É determinada a partir da medida da distribuição em equilíbrio de um fármaco entre a água e o octanol.

Fármaco(aq) \rightleftharpoons fármaco (em octanol)

$$\text{Lipofilicidade} = \log \left(\frac{[\text{fármaco (em octanol)}]}{[\text{Fármaco (aq)}]} \right)$$

Inicialmente, escrevemos a reação entre o titulante e o analito.

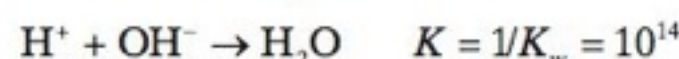
A reação de titulação.

Pela análise de uma curva de titulação, podemos determinar as quantidades dos componentes ácidos e básicos em uma mistura e seus valores de pK_a . Na química medicinal, o pK_a e a **lipofilicidade** de uma substância com possíveis propriedades medicamentosas predizem o quão facilmente ela pode atravessar membranas celulares. A partir do pH e do pK_a podemos calcular a carga de um ácido poliprótico. Normalmente, quanto maior for a carga em uma molécula que tenha atividade biológica, mais dificilmente ela atravessará a membrana celular. Neste capítulo, vamos aprender como prever as formas das curvas de titulação e como o ponto final pode ser determinado com o uso de eletrodos e indicadores.

10-1 Titulação de uma Base Forte com um Ácido Forte

Para cada tipo de titulação estudada neste capítulo, *nosso objetivo é construir um gráfico que mostre como o pH varia com a adição do titulante*. Se isso for possível, podemos entender o que está ocorrendo durante a titulação e seremos capazes de interpretar uma curva de titulação experimental. O pH é normalmente determinado com um eletrodo de vidro, cuja operação é descrita na Seção 14-5.

A primeira etapa, em cada caso, consiste em escrever a reação química entre o titulante e o analito. A partir dessa reação, podemos calcular a composição e o pH do meio após cada adição de titulante. Como um exemplo simples, vamos observar a titulação de 50,00 mL de uma solução de KOH 0,020 00 M com uma solução de HBr 0,100 0 M. A reação química entre o titulante e o analito é simplesmente



Como a constante de equilíbrio para essa reação é 10^{14} , é prudente dizer que ela “ocorre completamente”. *Qualquer quantidade de H^+ adicionada irá consumir uma quantidade estequiométrica de OH^- .*

É útil conhecer o volume de HBr (V_e) necessário para atingir o ponto de equivalência, que determinamos igualando o número de mols de KOH que estão sendo titulados ao número de mols de HBr que foram adicionados:

$$\underbrace{(V_e(\mathcal{L})) \left(0,100\,0 \frac{\text{mol}}{\mathcal{L}} \right)}_{\text{número de HBr no ponto de equivalência}} = \underbrace{(50,00\,00\,\mathcal{L}) \left(0,020\,00 \frac{\text{mol}}{\mathcal{L}} \right)}_{\text{número de mmols de } OH^- \text{ titulado}} \Rightarrow V_e = 0,010\,00\,L$$

Em vez de multiplicarmos $\mathcal{L} \times (\text{mol}/\mathcal{L})$ para obtermos mol, frequentemente multiplicamos mL $\times (\text{mol}/L)$, que equivale a fazer $\cancel{\text{mL}} \times (\text{mmol}/\cancel{\text{mL}}) = \text{mmol}$:

$$\text{mL} \times \frac{\text{mol}}{L} = \cancel{\text{mL}} \times \frac{\text{mmol}}{\cancel{\text{mL}}} = \text{mmol}$$

$$\underbrace{(V_e(\text{mL})) (0,100\,0\,M)}_{\text{número de HBr no ponto de equivalência}} = \underbrace{(50,00\,\text{mL}) (0,020\,00\,M)}_{\text{número de mmols de } OH^- \text{ titulado}} \Rightarrow V_e = 10,00\,\text{mL}$$

É importante ter em mente que, quando 10,00 mL de HBr forem adicionados, a titulação estará completa. Antes desse ponto, haverá OH^- presente em excesso sem reagir. Após V_e , haverá um excesso de H^+ na solução.

Na titulação de qualquer base forte com qualquer ácido forte, teremos três regiões na curva de titulação. Cada uma dessas regiões requer um tipo de cálculo diferente:

1. Antes de se atingir o ponto de equivalência, o pH é definido pelo excesso de OH^- na solução.
2. No ponto de equivalência, a quantidade de H^+ é suficiente para reagir com todo o OH^- , formando H_2O . O pH é definido pela dissociação da água.
3. Após o ponto de equivalência, o pH é definido pelo excesso de H^+ na solução.

Mostramos a seguir o cálculo que deve ser feito para cada uma das regiões. Os resultados completos podem ser vistos na Tabela 10-1 e na Figura 10-1. Vale lembrar que o *ponto de equivalência* ocorre quando a quantidade de titulante adicionado é exatamente aquela suficiente para a reação estequiométrica com o analito. O ponto de equivalência é o resultado ideal que buscamos em uma titulação. O que realmente medimos é o *ponto final*, o qual é marcado por uma variação física brusca tal como a variação da cor do indicador ou do potencial de um eletrodo.

Região 1: Antes do Ponto de Equivalência

Inicialmente, o cálculo será feito com o método que você deve ter aprendido em química geral; em seguida, será feita uma sistematização a partir desse método. Quando 3,00 mL

Antes do ponto de equivalência, existe um excesso de OH^- .

TABELA 10-1 Cálculo da curva de titulação para 50,00 mL de uma solução de KOH 0,020 00 M titulados com uma solução de HBr 0,100 0 M

	mL HBr adicionados (V_a)	Concentração de OH^- que não reagiu (M)	Concentração do excesso de H^+ (M)	pH
Região 1 (excesso de OH^-)	0,00	0,020 0		12,30
	1,00	0,017 6		12,24
	2,00	0,015 4		12,18
	3,00	0,013 2		12,12
	4,00	0,011 1		12,04
	5,00	0,009 09		11,95
	6,00	0,007 14		11,85
	7,00	0,005 26		11,72
	8,00	0,003 45		11,53
	9,00	0,001 69		11,22
Região 2	9,50	0,000 840		10,92
	9,90	0,000 167		10,22
Região 3 (excesso de H^+)	9,99	0,000 016 6		9,22
	10,00	—	—	7,00
Região 3 (excesso de H^+)	10,01		0,000 016 7	4,78
	10,10		0,000 166	3,78
	10,50		0,000 826	3,08
	11,00		0,001 64	2,79
	12,00		0,003 23	2,49
	13,00		0,004 76	2,32
	14,00		0,006 25	2,20
	15,00		0,007 69	2,11
	16,00		0,009 09	2,04

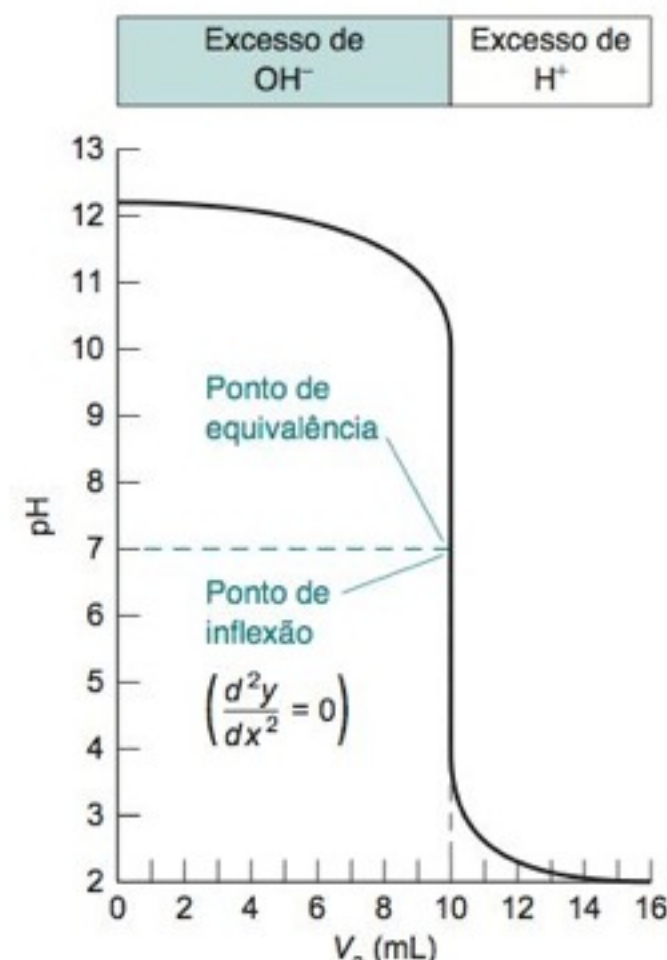


FIGURA 10-1 Curva de titulação calculada mostrando como o pH varia quando uma solução de HBr 0,100 0 M é adicionada a 50,00 mL de uma solução de KOH 0,020 00 M. O ponto de equivalência é um ponto de inflexão no qual a segunda derivada é igual a zero.

de HBr forem adicionados, o volume total será de 53,00 mL. O HBr é consumido pelo KOH, deixando um excesso de KOH. O número de mols de HBr adicionado é $(0,100\ 0\ \text{M})(0,003\ 00\ \text{L}) = 0,300 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ de HBr = 0,300 mmol de HBr. O número inicial de mols de KOH é $(0,020\ 00\ \text{M})(0,050\ 00\ \text{L}) = 1,000 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ de KOH = 1,000 mmol de KOH. O OH^- que não reagiu é calculado pela diferença $1,000\ \text{mmol} - 0,300\ \text{mmol} = 0,700\ \text{mmol}$. A concentração de OH^- que não reagiu é $(0,700\ \text{mmol})(53,00\ \text{mL}) = 0,013\ 2\ \text{M}$. Portanto, $[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 7,57 \times 10^{-13}\ \text{M}$, e $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 12,12$.

Agora, eis o cálculo sistemático: quando são adicionados 3,00 mL da solução de HBr, a reação está três décimos completa porque $V_e = 10,00\ \text{mL}$. A fração de OH^- que fica sem reagir é de sete décimos. A concentração de OH^- restante é o produto da fração remanescente pela concentração inicial e por um fator de diluição:

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{10,00 - 3,00}{10,00} \right) (0,020\ 00\ \text{M}) \left(\frac{50,00}{50,00 + 3,00} \right) = 0,013\ 2\ \text{M} \quad (10-1)$$

Fração de OH^- restante Concentração inicial de OH^- Fator de diluição Volume total da solução

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,013\ 2} = 7,57 \times 10^{-13}\ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 12,12$$

De acordo com a Equação 10-1, a concentração de OH^- é igual a uma certa fração da concentração inicial, com uma correção para a diluição. O fator de diluição é igual ao volume inicial do analito dividido pelo volume total da solução.

Na Tabela 10-1, o volume de ácido adicionado é simbolizado por V_a . O pH é expresso com duas casas decimais, independentemente da quantidade de algarismos significativos envolvidos. Fazemos isso por razões de coerência e também porque 0,01 é um valor próximo do limite de exatidão em medidas de pH.

Região 2: No Ponto de Equivalência

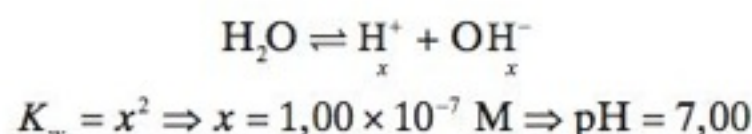
A Região 2 é o ponto de equivalência, onde foi adicionada uma quantidade de H^+ suficiente para reagir com todo o OH^- . Podemos preparar a mesma solução dissolvendo KBr em água. O pH é estabelecido pela dissociação da água:

Lembre em qualquer oportunidade que

$$\frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \text{M}$$

Desafio Usando um procedimento semelhante à Equação 10-1, calcule a $[\text{OH}^-]$ quando tiverem sido adicionados 6,00 mL de HBr. Compare o pH obtido com o valor da Tabela 10-1.

No ponto de equivalência, o pH é igual a 7,00 *somente* para uma reação ácido forte-base forte.



O pH no ponto de equivalência na titulação de qualquer base (ou ácido) forte com ácido (ou base) forte é 7,00, a 25°C.

Como veremos ainda neste capítulo, o pH *não* é 7,00 *no ponto de equivalência na titulação de ácidos ou bases fracos*. O pH é 7,00 apenas se tanto o titulante quanto o analito forem fortes.

Região 3: Após o Ponto de Equivalência

Além do ponto de equivalência, o HBr adicionado à solução fica em excesso. A concentração do excesso de H^+ após a adição de 10,50 mL de HBr é dada por

$$[\text{H}^+] = \underbrace{(0,1000 \text{ M})}_{\text{Concentração inicial de } \text{H}^+} \underbrace{\left(\frac{0,50}{50,00 + 10,50} \right)}_{\text{Fator de diluição}} = 8,26 \times 10^{-4} \text{ M}$$

pH = $-\log[\text{H}^+] = 3,08$

Volume do excesso de OH^-

Volume total da solução

Após o ponto de equivalência, existe um excesso de H^+ .

Em $V_a = 10,50 \text{ mL}$, há um excesso de exatamente $V_a - V_e = 10,50 - 10,00 = 0,50 \text{ mL}$ de HBr. Este é o motivo de 0,50 aparecer no fator de diluição.

A Curva de Titulação

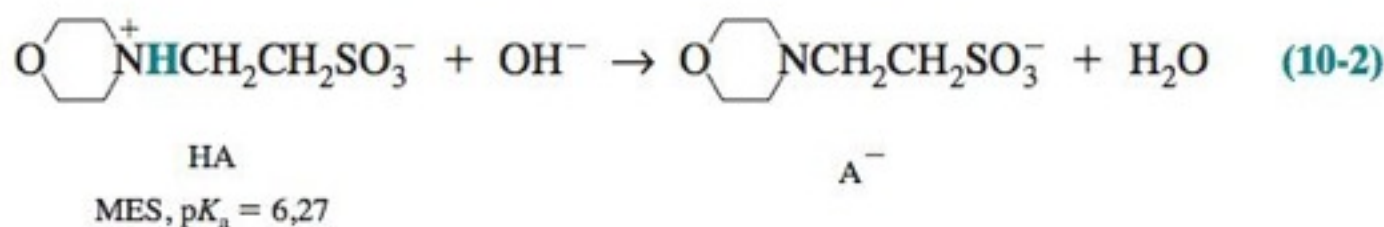
A curva de titulação completa na Figura 10-1, próximo ao ponto de equivalência, mostra uma acentuada variação de pH. O ponto de equivalência é onde o coeficiente angular (dpH/dV_a) atinge o valor máximo (é também onde a segunda derivada é zero, o que faz com que esse ponto seja um *ponto de inflexão*). Relembrando uma afirmação importante, o pH no ponto de equivalência é 7,00 *apenas* em titulações ácido forte-base forte. Se um ou ambos os reagentes são fracos, o pH do ponto de equivalência *não* é 7,00.

10-2 Titulação de Ácido Fraco com Base Forte

A titulação de um ácido fraco com uma base forte nos permite utilizar todo o conhecimento que temos sobre a química ácido-base. O exemplo que vamos considerar é a titulação de 50,00 mL de uma solução de MES 0,020 00 M com solução de NaOH 0,100 0 M. MES é a abreviatura para o ácido 2-(*N*-morfolino)etanossulfônico, um ácido fraco, tendo $pK_a = 6,27$.

Iniciamos sempre escrevendo a reação de titulação.

A reação de titulação é



A Reação 10-2 é o inverso da reação de K_b para a base A^- . Portanto, a constante de equilíbrio para a Reação 10-2 é $K = 1/K_b = 1/(K_w/K_a(\text{para HA})) = 5,4 \times 10^7$. A constante de equilíbrio é tão grande que podemos dizer que a reação é “completa” após cada adição de OH^- . Como vimos no Boxe 8-3, *forte mais fraco reagem completamente*.

Vamos calcular inicialmente o volume de base, V_b , necessário para atingir o ponto de equivalência:

$$\underbrace{(V_b(\text{mL}))(0,1000 \text{ M})}_{\text{número de mmols de base}} = \underbrace{(50,00 \text{ mL})(0,02000 \text{ M})}_{\text{número de mmols de HA}} \Rightarrow V_b = 10,00 \text{ mL}$$

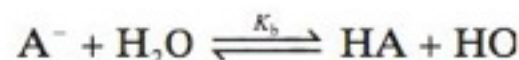
Os cálculos envolvidos na titulação para esse problema envolvem quatro procedimentos algébricos diferentes:

1. Antes da adição de qualquer quantidade de base, a solução contém apenas HA em água. Este é um ácido fraco cujo pH é estabelecido pelo equilíbrio

Forte + fraco → reação completa



2. A partir da primeira adição de NaOH até imediatamente antes do ponto de equivalência, há uma mistura de HA que não reagiu com o A^- produzido pela Reação 10-2. *Ah! Ah! Um sistema tampão!* Podemos usar a equação de Henderson-Hasselbalch para determinar o pH.
3. No ponto de equivalência, “todo” o HA foi convertido em A^- . A mesma solução pode ser feita simplesmente dissolvendo-se A^- em água. Temos uma base fraca cujo pH é estabelecido pela reação



4. Além do ponto de equivalência, o NaOH em excesso é adicionado a uma solução de A^- . Uma boa aproximação é determinar o pH considerando-se apenas a base forte. Calculamos o pH como se tivéssemos simplesmente adicionado um excesso de NaOH à água. Estamos desprezando o pequeno efeito da presença de A^- .

A solução inicial contém apenas o ácido fraco HA.

Região 1: Antes da Adição da Base

Antes de adicionar qualquer base, temos uma solução de HA 0,020 00 M com um $\text{p}K_a = 6,27$. Isso é simplesmente um problema de ácido fraco.

$$\begin{array}{c} \text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \\ \frac{x^2}{0,020\,00 - x} = K_a = 10^{-6,27} \end{array} \Rightarrow x = 1,03 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 3,99$$

Região 2: Antes do Ponto de Equivalência

Após ter começado a adição de OH^- , uma mistura de HA mais A^- é formada. Essa mistura é um tampão cujo pH pode ser calculado por meio da equação de Henderson-Hasselbalch (8-16) a partir do quociente $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$.

Vamos admitir que desejamos calcular o quociente $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ após a adição de 3,00 mL de OH^- . Como $V_e = 10,00$ mL, a base adicionada foi suficiente para reagir apenas com três décimos de HA. Podemos fazer uma tabela mostrando as concentrações relativas antes e depois da reação:

Antes do ponto de equivalência, existe uma mistura de HA mais A^- , que forma um sistema tampão.

Precisamos apenas das concentrações relativas, pois o pH de um tampão depende somente do quociente $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$.

Reação de titulação:	HA	+	OH^-	\rightarrow	A^-	+	H_2O
Quantidades iniciais relativas (HA \equiv 1)	1		$\frac{3}{10}$		—		—
Quantidades finais relativas	$\frac{7}{10}$		—		$\frac{3}{10}$		—

Uma vez que o quociente $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ seja conhecido para uma determinada solução, sabemos como calcular o pH dessa solução:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}} \right) = 6,27 + \log \left(\frac{3/10}{7/10} \right) = 5,90$$

O ponto em que o volume de titulante é $\frac{1}{2}V_e$ é um ponto especial em qualquer titulação.

Reação de titulação:	HA	+	OH^-	\rightarrow	A^-	+	H_2O
Quantidades iniciais relativas	1		$\frac{1}{2}$		—		—
Quantidades finais relativas	$\frac{1}{2}$		—		$\frac{1}{2}$		—

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{1/2}{1/2} \right) = \text{p}K_a$$

Quando $V_b = \frac{1}{2}V_e$, $\text{pH} = \text{p}K_a$. Esta é uma relação fundamental para qualquer tipo de titulação.

Quando o volume de titulante é $\frac{1}{2}V_e$, o $\text{pH} = \text{p}K_a$ do ácido HA (desprezando os coeficientes de atividade). Se temos uma curva de titulação experimental, o valor aproximado de $\text{p}K_a$ pode ser obtido pela leitura do pH quando $V_b = \frac{1}{2}V_e$, em que V_b é o volume de base adicionada. (Para calcular o valor verdadeiro de $\text{p}K_a$ são necessários os coeficientes de atividade.)

Recomendação Logo que se verifica a existência de uma mistura de HA mais A⁻ em uma solução qualquer, consideramos a *presença de um sistema tampão*. Assim, podemos calcular o pH a partir do valor do quociente [A⁻]/[HA].

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

É importante que se saiba reconhecer os sistemas-tampão! Eles estão presentes em todos os aspectos da química ácido-base.

Região 3: No Ponto de Equivalência

No ponto de equivalência, o HA foi convertido totalmente em A⁻, uma *base fraca*.

No ponto de equivalência, a quantidade de NaOH é exatamente a suficiente para consumir todo o HA.

Reação de titulação:	HA	+	OH ⁻	→	A ⁻	+	H ₂ O
Quantidades iniciais relativas	1		1		—		—
Quantidades finais relativas	—		—		1		—

A solução resultante contém “apenas” A⁻. Podemos preparar essa mesma solução dissolvendo o sal Na⁺A⁻ em água destilada. *Uma solução de Na⁺A⁻ é meramente uma solução de uma base fraca.*

Para calcular o pH de uma base fraca, escrevemos a reação da base fraca com a água:



O único ponto mais complicado é que a concentração formal de A⁻ deixou de ser 0,020 00 M, que era a concentração inicial de HA. O A⁻ é diluído pelo NaOH proveniente da bureta:

$$F' = \underbrace{(0,020\ 00\ \text{M})}_{\text{Concentração inicial de HA}} \underbrace{\left(\frac{50,00}{50,00 + 10,00} \right)}_{\text{Fator de diluição}} = 0,016\ 7\ \text{M}$$

Volume inicial de HA
Volume total da solução

Com esse valor de F', podemos resolver o problema:

$$\frac{x^2}{F' - x} = K_b = \frac{K_w}{K_a} = 1,86 \times 10^{-8} \Rightarrow x = 1,76 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log \left(\frac{K_w}{x} \right) = 9,25$$

O pH será *sempre* maior que 7 no ponto de equivalência para uma titulação de um ácido fraco por uma base forte.

O pH no ponto de equivalência nessa titulação é 9,25. **Ele não é 7,00.** O pH do ponto de equivalência será *sempre* maior que 7 para uma titulação de um ácido fraco, pois o ácido é convertido em sua base conjugada no ponto de equivalência.

Região 4: Após o Ponto de Equivalência

A partir de agora vamos admitir que o valor do pH é estabelecido pelo excesso de OH⁻.

Agora estamos adicionando NaOH à solução de A⁻. A base NaOH é muito mais forte que a base A⁻, de modo que é uma aproximação razoável dizer que o pH é estabelecido pelo excesso de OH⁻.

Vamos calcular o pH quando V_b = 10,10 mL. Isso corresponde apenas a 0,10 mL além de V_e. A concentração do excesso de OH⁻ é

$$[\text{OH}^-] = \underbrace{(0,100\ 0\ \text{M})}_{\text{Concentração inicial de OH}^-} \underbrace{\left(\frac{0,10}{50,00 + 10,10} \right)}_{\text{Fator de diluição}} = 1,66 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

Volume do excesso de OH⁻
Volume total da solução

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \right) = 10,22$$

Desafio Compare a concentração de OH⁻ a partir do excesso de titulante em V_b = 10,10 mL com a concentração de OH⁻ devido à hidrólise de A⁻. Verifique que a aproximação de desprezarmos a contribuição de A⁻ para o pH, após o ponto de equivalência, está correta.

TABELA 10-2 Cálculo da curva de titulação para 50,00 mL de uma solução de MES 0,020 00 M titulada com uma solução de NaOH 0,100 0 M

	mL de base adicionada (V_b)	pH
Região 1 (ácido fraco)	0,00	3,99
Região 2 (tampão)	0,50	4,99
	1,00	5,32
	2,00	5,67
	3,00	5,90
	4,00	6,09
	5,00	6,27
	6,00	6,45
	7,00	6,64
	8,00	6,87
	9,00	7,22
Região 3 (base fraca)	9,50	7,55
	9,90	8,27
	10,00	9,25
	10,10	10,22
	10,50	10,91
	11,00	11,21
	12,00	11,50
Região 4 (excesso de OH^-)	13,00	11,67
	14,00	11,79
	15,00	11,88
	16,00	11,95

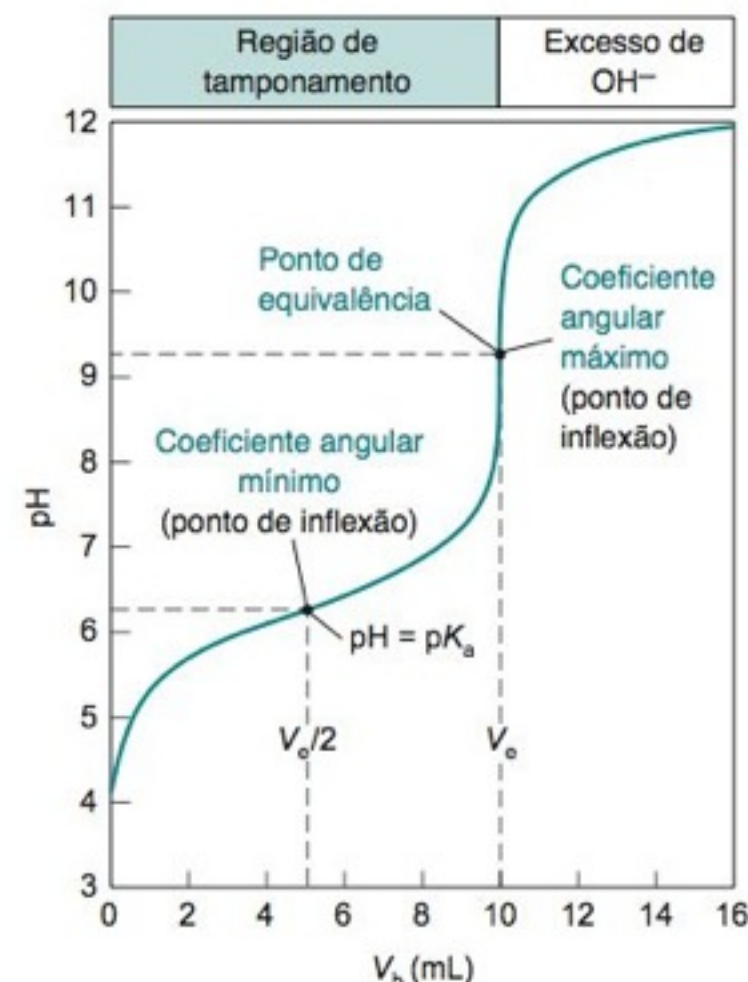


FIGURA 10-2 Curva de titulação calculada para a reação de 50,00 mL de uma solução de MES 0,020 00 M com uma solução de NaOH 0,100 0 M. Os pontos de destaque ocorrem na metade do volume de equivalência ($\text{pH} = \text{p}K_a$) e no ponto de equivalência, que é a parte mais inclinada da curva.

A Curva de Titulação

Um resumo dos cálculos para a titulação do MES com NaOH é mostrado na Tabela 10-2. A titulação calculada na Figura 10-2 tem dois pontos facilmente identificáveis. Um é o ponto de equivalência, que corresponde à parte mais inclinada da curva. O outro é o ponto em que $V_b = \frac{1}{2}V_e$ e o $\text{pH} = \text{p}K_a$. Este último ponto é também chamado de ponto de inflexão, tendo um coeficiente angular mínimo.

Se olharmos novamente a Figura 8-4b, notamos que a *capacidade de tamponamento* máxima ocorre quando o $\text{pH} = \text{p}K_a$, isto é, a solução resiste mais a variações do pH quando $\text{pH} = \text{p}K_a$ (e $V_b = \frac{1}{2}V_e$). Portanto, o coeficiente angular ($d\text{pH}/dV_b$) é mínimo.

A Figura 10-3 mostra como a curva de titulação depende da constante de dissociação ácida do HA e das concentrações dos reagentes. Quando HA se torna um ácido mais fraco, ou quando as concentrações do analito e do titulante diminuem, a inflexão próxima ao ponto de equivalência diminui, até que o ponto de equivalência fique muito tênue para ser detectado. *Não é fácil titular um ácido, ou uma base, quando sua força é muito fraca ou sua concentração é muito pequena.*

Pontos importantes em uma titulação:

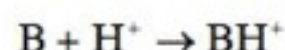
Na região $V_b = V_e$, a curva apresenta a maior inclinação.

Na região $V_b = \frac{1}{2}V_e$, $\text{pH} = \text{p}K_a$ e a curva apresenta uma inclinação mínima.

A *capacidade de tamponamento* mede a capacidade que uma solução apresenta em resistir a variações de pH.

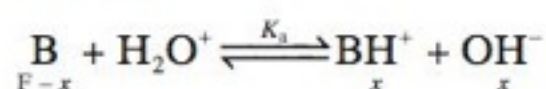
10-3 Titulação de Base Fraca com Ácido Forte

A titulação de uma base fraca com um ácido forte é exatamente o inverso da titulação de um ácido fraco com uma base forte. A *reação da titulação* é



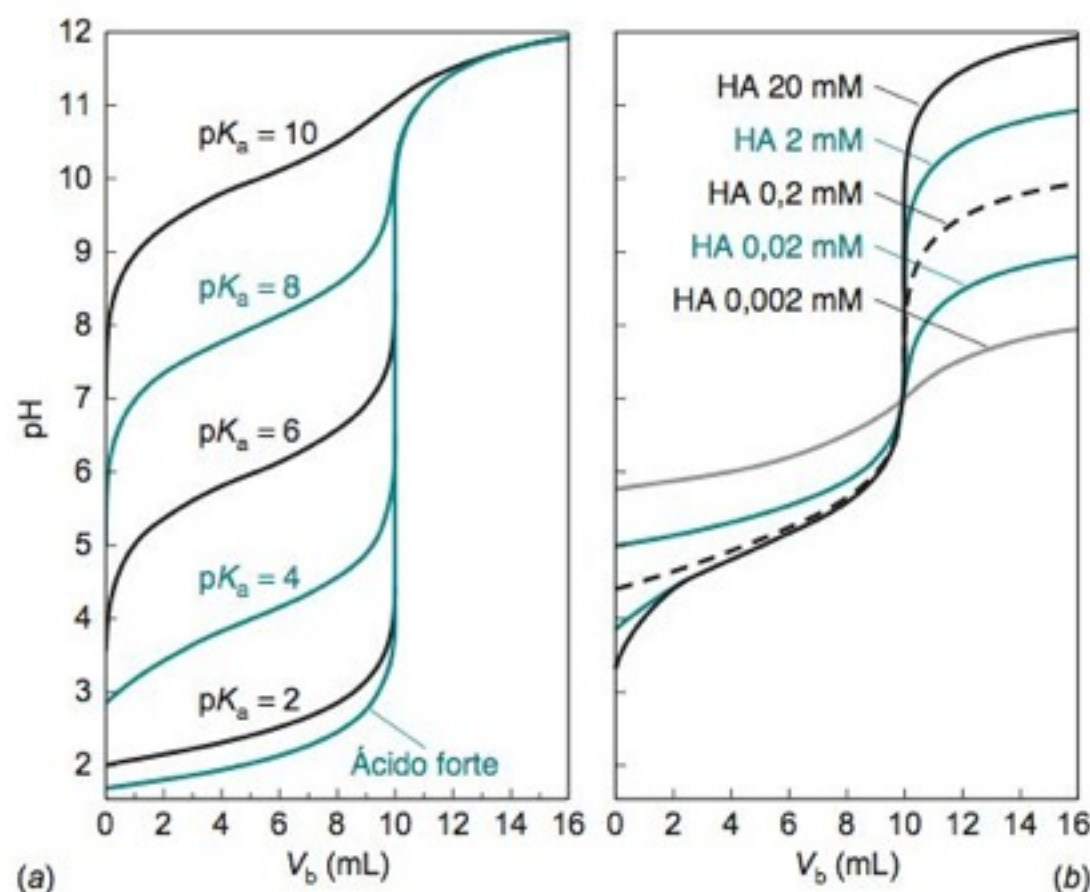
Como os reagentes são uma base fraca e um ácido forte, a reação está essencialmente completa após cada adição de ácido. Existem quatro regiões distintas na curva de titulação:

1. Antes de se adicionar o ácido, a solução contém apenas a base fraca, B, em água. O pH fica estabelecido pela reação de K_b :



Quando V_a (= volume do ácido adicionado) = 0, temos um problema de *base fraca*.

FIGURA 10-3 (a) Curvas calculadas mostrando a titulação de 50,0 mL de uma solução de HA 0,020 0 M com uma solução de NaOH 0,100 M. (b) Curvas calculadas mostrando a titulação de 50,0 mL de HA ($pK_a = 5$) com NaOH cuja concentração é cinco vezes maior que a do HA. À medida que o ácido se torna mais fraco, ou mais diluído, o ponto final se torna menos distinto.



- Entre o ponto inicial e o ponto de equivalência, há uma mistura de B e BH^+ — Ah! Ah! Um *tampão*! O pH é calculado usando-se a equação

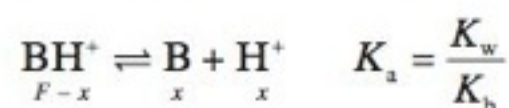
Quando $0 < V_a < V_e$, temos um *tampão*.

$$pH = pK_a(\text{para } BH^+) + \log \left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right)$$

Adicionando ácido (aumentando V_a), atingimos um ponto especial da titulação em que $V_a = \frac{1}{2}V_e$ e o $pH = pK_a$ (para BH^+). Como antes, o pK_a pode ser determinado facilmente a partir da curva de titulação.

- No ponto de equivalência, B foi convertido em BH^+ , um ácido fraco. O pH é calculado considerando-se a reação de dissociação ácida do BH^+ .

Quando $V_a = V_e$, a solução contém o *ácido fraco* BH^+ .



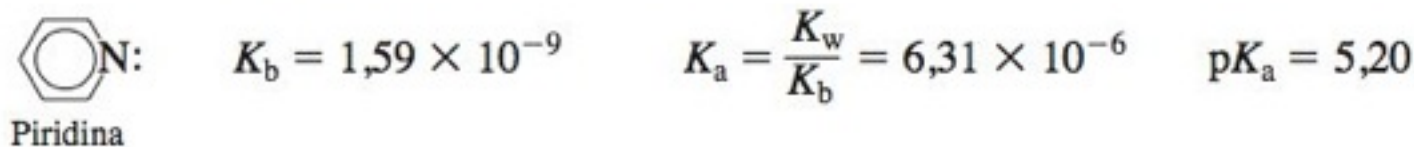
A concentração formal de BH^+ , F' , não é a concentração formal de B, pois ocorreu alguma diluição. Como a solução contém BH^+ no ponto de equivalência ela é ácida. O pH no ponto de equivalência estará abaixo de 7.

Quando $V_a > V_e$ existe um excesso de *ácido forte*.

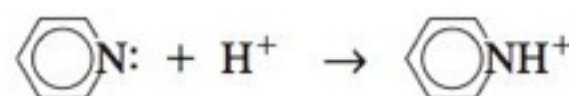
- Após o ponto de equivalência, o ácido forte em excesso é responsável pelo valor do pH. Desprezamos a contribuição do ácido fraco, BH^+ .

EXEMPLO Titulação de Piridina com HCl

Considere a titulação de 25,00 mL de uma solução de piridina 0,083 64 M com uma solução de HCl 0,106 7 M.



A reação da titulação é



e o ponto de equivalência ocorre em 19,60 mL:

$$\underbrace{(V_e(\text{mL}))(0,106\,7\,\text{M})}_{\text{Número de mmols de HCl}} = \underbrace{(25,00\,\text{mL})(0,083\,64\,\text{M})}_{\text{Número de mmols de piridina}} \Rightarrow V_e = 19,60\,\text{mL}$$

Determine o pH quando $V_a = 4,63\,\text{mL}$.

Solução Parte da piridina foi neutralizada; há, portanto, uma mistura de piridina e de íon piridínio — *Ah! Ah! Um tampão!* A fração de piridina que foi titulada é igual a $4,63/19,60 = 0,236$, pois são necessários 19,60 mL de ácido para titular a amostra toda. A fração de piridina que resta é $1 - 0,236 = 0,764$. O pH é

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}\right) \\ &= 5,20 + \log \frac{0,764}{0,236} = 5,71\end{aligned}$$

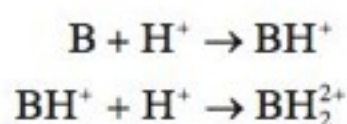
Teste a Você Mesmo Determine o pH quando $V_a = 14,63$ mL. (**Resposta:** 4,73)

10-4 Titulações em Sistemas Dipróticos

Os princípios desenvolvidos para as titulações de ácidos e bases monopróticas são imediatamente estendidos para titulações de ácidos e bases polipróticas. Vamos ver dois casos.

Um Caso Típico

A curva superior na Figura 10-4 é calculada para a titulação de 10,00 mL de uma solução 0,100 M de uma base (B) com uma solução de HCl 0,100 M. A base é dibásica, com $\text{p}K_{b1} = 4,00$ e $\text{p}K_{b2} = 9,00$. A curva de titulação possui inflexões razoavelmente acentuadas em ambos os pontos de equivalência, correspondendo às reações



O volume de ácido no primeiro ponto de equivalência é 10,00 mL porque

$$\underbrace{(V_e \text{ (mL)})(0,100 \text{ M})}_{\text{número de mmols de HCl}} = \underbrace{(10,00 \text{ mL})(0,100 \text{ M})}_{\text{número de mmols de B}} \Rightarrow V_e = 10,00 \text{ mL}$$

O volume no segundo ponto de equivalência é $2V_e$, pois a segunda reação requer exatamente o mesmo número de mols de HCl que a primeira reação.

Os cálculos de pH, nesse caso, são semelhantes aos que foram feitos para os pontos correspondentes na titulação de um composto monobásico. Vamos considerar do ponto A ao ponto E na Figura 10-4.

$$V_{e2} = 2V_{e1}, \text{ sempre.}$$

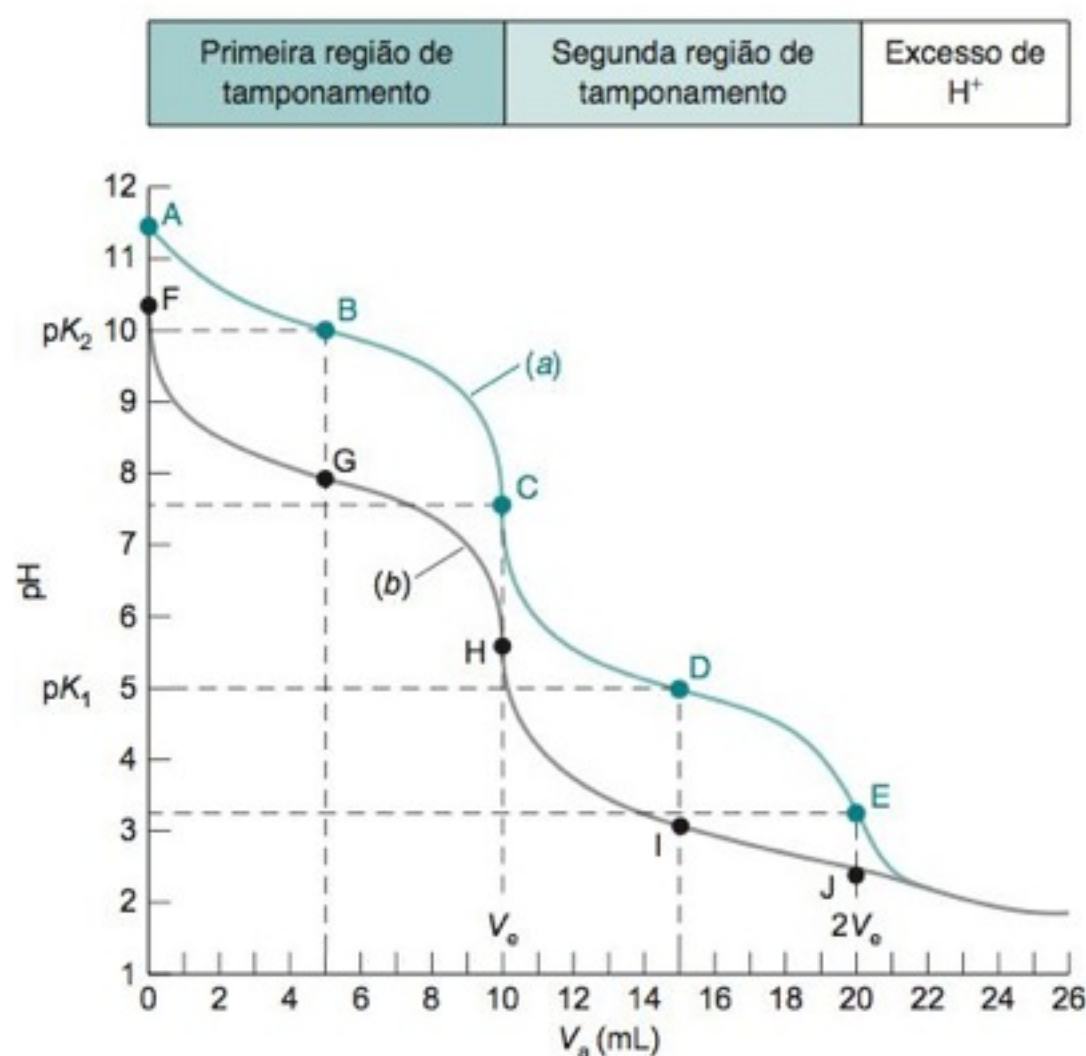
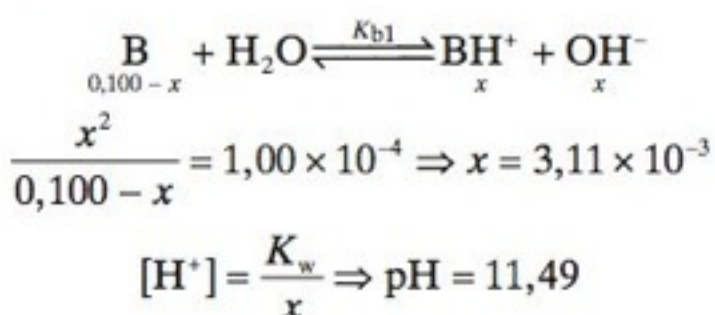


FIGURA 10-4 (a) Titulação de 10,0 mL de uma solução 0,100 M de uma base ($\text{p}K_{b1} = 4,00$, $\text{p}K_{b2} = 9,00$) com uma solução de HCl 0,100 M. Os dois pontos de equivalência são C e E. B e D são os pontos de meia neutralização, cujos valores de pH são iguais a $\text{p}K_{b2}$ e $\text{p}K_{b1}$, respectivamente. (b) Titulação de 10,0 mL de uma solução de nicotina 0,100 M ($\text{p}K_{b1} = 6,15$, $\text{p}K_{b2} = 10,85$) com uma solução de HCl 0,100 M. Não há inflexão no segundo ponto de equivalência, J, porque o pH é muito baixo.

Ponto A

Antes de qualquer ácido ser adicionado, a solução contém apenas B, uma base fraca, cujo pH é estabelecido pela reação



A forma totalmente básica de um composto dibásico pode ser considerada como se fosse um composto monobásico. (A reação correspondente a K_{b2} pode ser desprezada.)

Ponto B

Em qualquer ponto entre A (o ponto inicial) e C (o primeiro ponto de equivalência), existe um tampão contendo B e BH^+ . O ponto B se localiza na metade do caminho para o ponto de equivalência; logo $[\text{B}] = [\text{BH}^+]$. O pH é calculado a partir da equação de Henderson-Hasselbalch *para o ácido fraco*, BH^+ , cuja constante de dissociação ácida é K_{a2} (para BH_2^{2+}). O valor de K_{a2} é $K_w/K_{b1} = 10^{-10,00}$.

Obviamente, você lembra que

$$K_{a2} = \frac{K_w}{K_{b1}} \quad K_{a1} = \frac{K_w}{K_{b2}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = 10,00 + \log 1 = 10,00$$

De modo que o pH no ponto B é exatamente igual a $\text{p}K_{a2}$.

Para calcularmos o quociente $[\text{B}]/[\text{BH}^+]$ em qualquer ponto na região de tamponamento, basta determinar que fração do caminho do ponto A até o ponto C a titulação avançou. Por exemplo, se $V_a = 1,5$ mL, então

$$\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{8,5}{1,5}$$

pois são necessários 10,0 mL para atingir o ponto de equivalência e adicionamos apenas 1,5 mL. O pH em $V_a = 1,5$ mL é dado por

$$\text{pH} = 10,00 + \log \frac{8,5}{1,5} = 10,75$$

Ponto C

No primeiro ponto de equivalência, B foi convertido em BH^+ , a forma intermediária do ácido diprótico, BH_2^{2+} . BH^+ é ao mesmo tempo um ácido e uma base. De acordo com a Equação 9-11, sabemos que

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + K_1 K_w}{K_1 + F}} \quad (10-3)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

A forma intermediária de um ácido diprótico é BH^+ .

em que K_1 e K_2 são as constantes de dissociação ácida do BH_2^{2+} .

A concentração formal de BH^+ é calculada considerando-se a diluição da solução original de B.

$$F = (0,100 \text{ M}) \left(\frac{10,0}{20,0} \right) = 0,0500 \text{ M}$$

Volume inicial de B
Volume total da solução

Concentração inicial de B
Fator de diluição

Substituindo-se todos os valores na Equação 10-3, temos

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{(10^{-5})(10^{-10})(0,0500) + (10^{-5})(10^{-14})}{10^{-5} + 0,0500}} = 3,16 \times 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7,50$$

Observe que, nesse exemplo, $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$.

O ponto C na Figura 10-4 mostra onde a forma intermediária do ácido diprótico se situa na curva de titulação. Esse é o ponto *menos tamponado* na curva toda, pois o pH varia muito rapidamente quando pequenas quantidades de ácido ou base são adicionadas. Existe um conceito errado de que a forma intermediária do ácido diprótico se comporta como um tampão, quando, na verdade, ela é a *pior escolha* para um tampão.

Ponto D

Em qualquer ponto entre C e E, existe um tampão contendo BH^+ (a base) e BH_2^{2+} (o ácido). Quando $V_a = 15,0 \text{ mL}$, $[\text{BH}^+] = [\text{BH}_2^{2+}]$ e

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{BH}_2^{2+}]} = 5,00 + \log 1 = 5,00$$

Ponto E

O ponto E é o segundo ponto de equivalência, no qual a solução é exatamente a mesma que uma preparada dissolvendo-se BH_2Cl_2 em água. A concentração formal de BH_2^{2+} é

$$F = (0,100 \text{ M}) \left(\frac{10,0}{30,0} \right) = 0,033 \text{ M}$$

Volume original de B
Volume original

O pH é determinado a partir da reação de dissociação ácida do BH_2^{2+} .

$$\text{BH}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{H}^+ \quad K_{a1} = \frac{K_w}{K_{b2}}$$

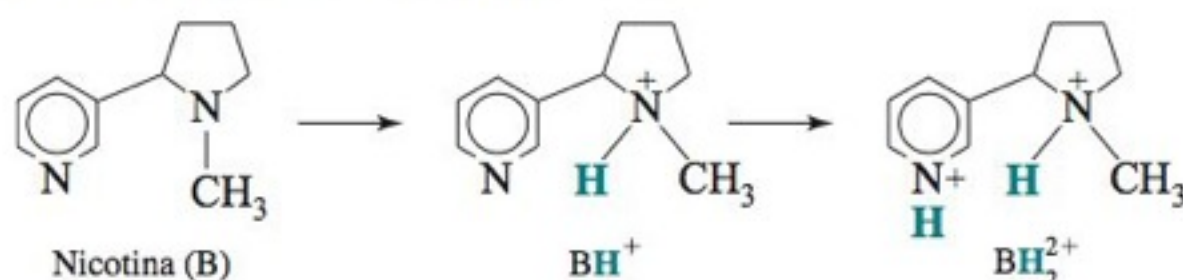
$$\frac{x^2}{0,033 \text{ M} - x} = 1,0 \times 10^{-5} \Rightarrow x = 5,72 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 3,24$$

Além do segundo ponto de equivalência ($V_a > 20,0 \text{ mL}$), o pH da solução pode ser calculado a partir do volume de ácido forte adicionado à solução. Por exemplo, em $V_a = 25,00 \text{ mL}$, há um excesso de $5,00 \text{ mL}$ de solução de HCl $0,100 \text{ M}$ em um volume total de $10,00 + 25,00 = 35,00 \text{ mL}$. O pH é determinado da seguinte maneira:

$$[\text{H}^+] = (0,100 \text{ M}) \left(\frac{5,00}{35,00} \right) = 1,43 \times 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1,85$$

Pontos Finais Mal Definidos

As titulações de vários ácidos ou bases dipróticas mostram dois pontos finais distintos, como os que se observam na curva *a* da Figura 10-4. Algumas titulações, no entanto, não apresentam os dois pontos finais. Como exemplo vemos a curva *b* da Figura 10-4, calculada para a titulação de $10,0 \text{ mL}$ de uma solução de nicotina $0,100 \text{ M}$ ($\text{p}K_{b1} = 6,15$, $\text{p}K_{b2} = 10,85$) com solução de HCl $0,100 \text{ M}$. As duas reações são



O segundo ponto de equivalência (J) não é virtualmente perceptível, pois o BH_2^{2+} também é um ácido muito forte (ou, equivalentemente, BH^+ é uma base muito fraca). Quando a acidez final da titulação se aproxima de um valor pequeno de pH (< 3), a aproximação de que todo HCl tenha reagido completamente com BH^+ para dar BH_2^{2+} não é verdadeira. O cálculo do pH entre os pontos I e J requer o tratamento sistemático de equilíbrio. O cálculo da curva completa com o uso de uma planilha eletrônica será feito ainda neste capítulo.

A forma intermediária de um ácido poliprótico é a pior escolha possível para um tampão.

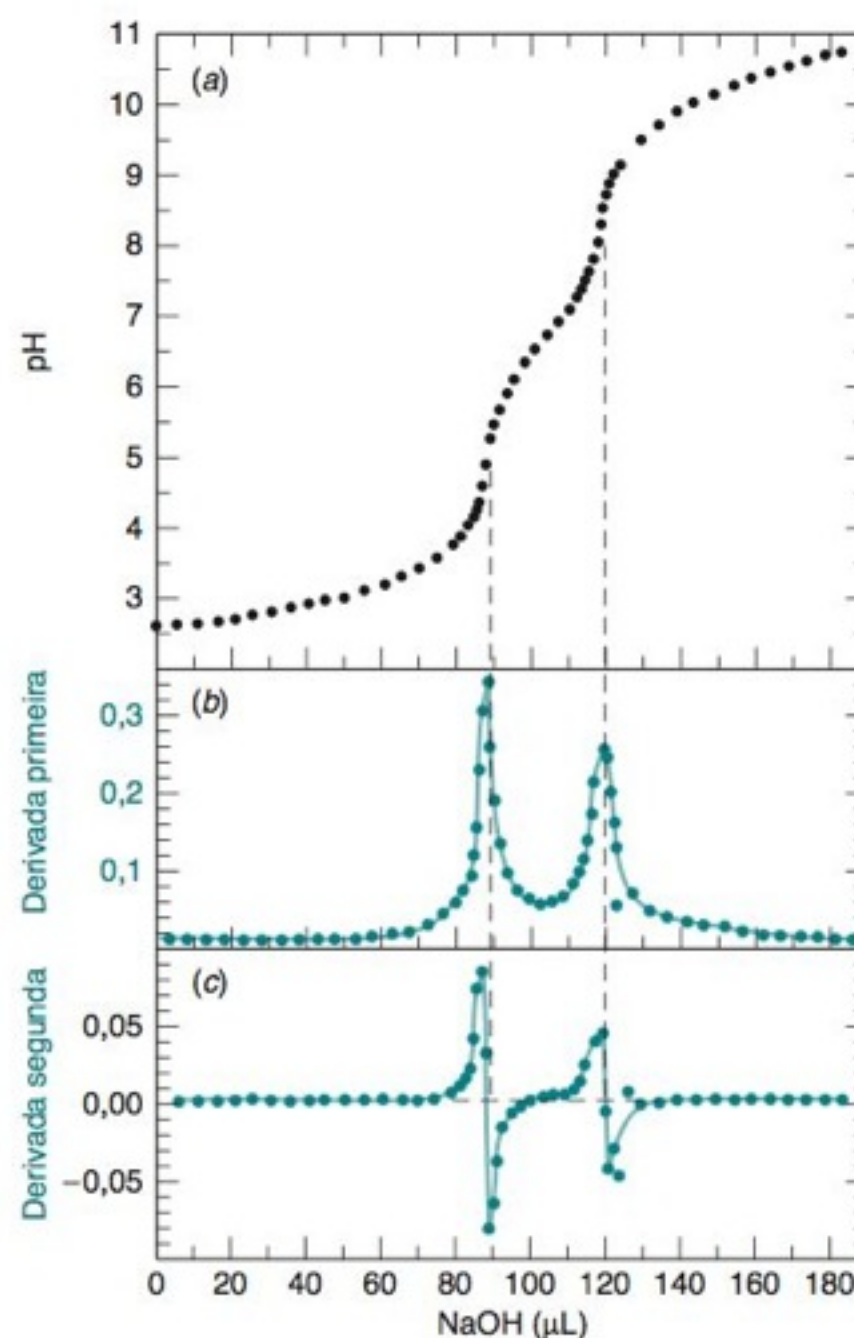
Desafio Mostre que, se V_a for $17,2 \text{ mL}$, a razão no termo logarítmico será

$$\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{BH}_2^{2+}]} = \frac{20,0 - 17,2}{17,2 - 10,0} = \frac{2,8}{7,2}$$

No segundo ponto de equivalência temos BH_2^{2+} , que pode ser tratado como um ácido monoprótico fraco.

Quando o pH é muito baixo ou muito alto, ou quando os valores de $\text{p}K_a$ são muito próximos, os pontos finais não ficam muito bem definidos.

FIGURA 10-5 (a) Pontos experimentais na titulação de 1,430 mg de alaranjado de xilenol, um ácido hexaprótico, dissolvido em 1,000 mL de solução aquosa de NaNO_3 0,10 M. O titulante foi uma solução de NaOH 0,065 92 M. (b) A derivada primeira, $\Delta\text{pH}/\Delta V$, da curva de titulação. (c) A derivada segunda, $\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta V)/\Delta V$, que é a derivada da curva em (b). Os valores das derivadas para o primeiro ponto final podem ser vistos na Figura 10-6. Os pontos finais são considerados como os pontos de máximo na curva da primeira derivada e aqueles que correspondem à passagem pelo zero na curva da derivada segunda.



Na titulação da ribonuclease no início deste capítulo, existe uma mudança contínua no pH. Os pontos finais não estão bem definidos, pois ocorre a titulação de 29 grupos no intervalo de pH que é considerado. A proximidade entre os 29 pontos finais é tamanha que resulta em uma subida aproximadamente uniforme. A curva pode ser analisada para determinar os vários valores de pK_a , mas essa análise requer um computador e os valores individuais de pK_a não são determinados com muita precisão.

10-5 Determinação do Ponto Final com um Eletrodo de pH

O Boxe 10-1 ilustra uma importante aplicação de titulações ácido-base em análises ambientais.

Normalmente, fazemos uma titulação para determinar a quantidade de analito presente ou para medir as constantes de equilíbrio presentes no sistema. Podemos obter a informação necessária, em ambos os casos, acompanhando o valor do pH da solução, enquanto a

FIGURA 10-6 Planilha para a determinação das derivadas primeira e segunda nas proximidades do volume adicionado = 90 μL na Figura 10-5.

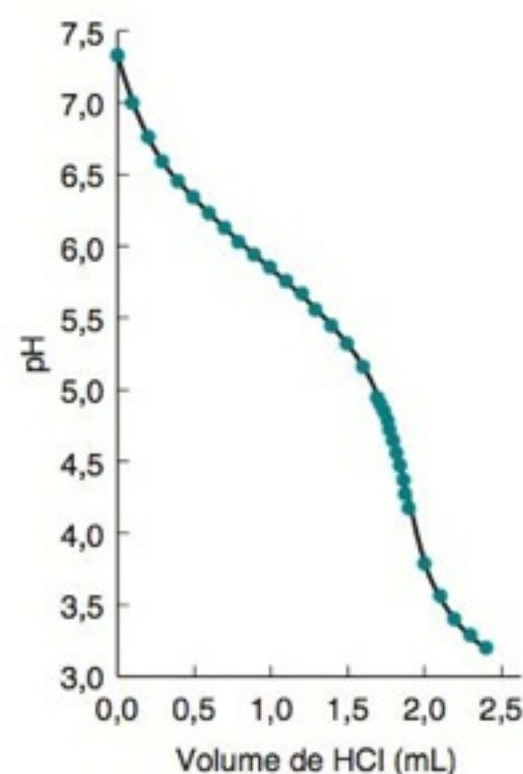
	A	B	C	D	E	F		
1	Derivadas de uma Curva de Titulação							
2	Dados		Derivada primeira		Derivada segunda			
3	μL de NaOH	pH	μL	ΔpH/ΔμL		Δ(ΔpH/ΔμL)		
4	85,0	4,245	85,5	0,155	μL	ΔμL		
5					86,0	0,0710		
6	86,0	4,400						
7			86,5	0,226				
8	87,0	4,626			87,0	0,0810		
9			87,5	0,307				
10	88,0	4,933			88,0	0,0330		
11			88,5	0,340				
12	89,0	5,273			89,0	−0,0830		
13			89,0	0,257				
14	90,0	5,530			90,0	−0,0680		
15			90,5	0,189				
16	91,0	5,719			91,25	−0,0390		
17			92,0	0,131				
18	93,0	5,980						
19	Fórmulas representativas:							
20	C5 = (A6 + A4)/2			E6 = (C7 + C5)/2				
21	D5 = (B6 − B4)/(A6 − A4)			F6 = (D7 − D5)/(C7 − C5)				

A *alcalinidade* de uma amostra de água natural é definida como o número de mols de HCl equivalentes ao excesso do número de mols de espécies básicas oriundas de ácidos fracos com $pK_a > 4,5$, a 25°C, e força iônica zero.⁴ A alcalinidade é aproximadamente igual ao número de mols de HCl necessários para levar 1 kg de água até o pH 4,5, que é o segundo ponto de equivalência na titulação do CO_3^{2-} . Em uma boa aproximação,

$$\text{Alcalinidade} \approx [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

Quando água é titulada com ácido até atingir o valor de pH 4,5, todos os íons OH^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- terão reagido. Outras espécies presentes em pequenas concentrações que podem contribuir para a alcalinidade em águas naturais compreendem fosfato, borato, silicato, fluoreto, amônia, sulfeto e compostos orgânicos. Em oceanografia, a alcalinidade é empregada para estimar a penetração do CO_2 de origem antropogênica (devido ao homem) no oceano e na determinação do balanço do CaCO_3 marinho (fontes e sorvedouros de CaCO_3).⁵ Os oceanógrafos devem levar em conta a salinidade (força iônica) e a temperatura nas determinações da alcalinidade.⁴

Alcalinidade e *dureza* (teor de Ca^{2+} e Mg^{2+} dissolvidos, Boxe 11-3) são características importantes da água de irrigação. A alcalinidade contendo $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ em excesso é chamada de “carbonato de sódio residual”. Água contendo carbonato de sódio residual, equivalente a $\geq 2,5$ mmol de H^+/L , não é apropriada para irrigação. Carbonato de sódio residual entre 1,25 e 2,5 mmol de H^+/L é considerado marginal, enquanto um contendo $\leq 1,25$ mmol de H^+/L é apropriado para irrigação.



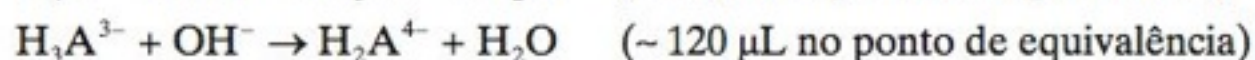
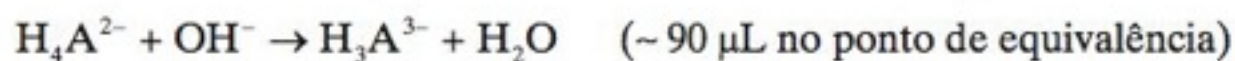
Titulação da alcalinidade de uma amostra de 165,4 mL de água salgada a 20,05°C por titulação com solução de HCl 0,209 5 M em uma célula fechada para evitar o escape de CO_2 . O HCl contém NaCl, de modo que a força iônica se mantém constante. [Dados de Dickson.]

A *acidez* de águas naturais refere-se ao conteúdo total de ácido que pode ser titulado até pH 8,3 com NaOH. Esse pH é o do segundo ponto de equivalência para a titulação do ácido carbônico (H_2CO_3) com OH^- . Todo ácido fraco que possa estar presente na água também será titulado nesse procedimento. A acidez é expressa como mmols de OH^- necessários para fazer com que 1 kg de água atinja o pH 8,3.

titulação está sendo feita. A Figura 2-12 mostra um *titulador automático*, que realiza toda a operação automaticamente.⁶ O instrumento aguarda a estabilização do pH após cada adição de titulante, antes da adição da próxima alíquota. O ponto final é calculado automaticamente através da determinação do coeficiente angular máximo na curva de titulação.

A Figura 10-5a mostra os resultados experimentais para uma titulação manual do ácido fraco hexaprótico, H_6A , com NaOH. Como esse ácido é difícil de ser purificado, apenas uma pequena quantidade estava disponível para titulação. Apenas 1,430 mg foram dissolvidos em 1,00 mL de solução aquosa e titulados através da adição de microlitros, por meio de uma seringa Hamilton, de uma solução de NaOH 0,065 92 M.

A curva na Figura 10-5a mostra duas descontinuidades nítidas, próximas a 90 e 120 μL , que correspondem à titulação do *terceiro* e *quarto* prótons do H_6A .



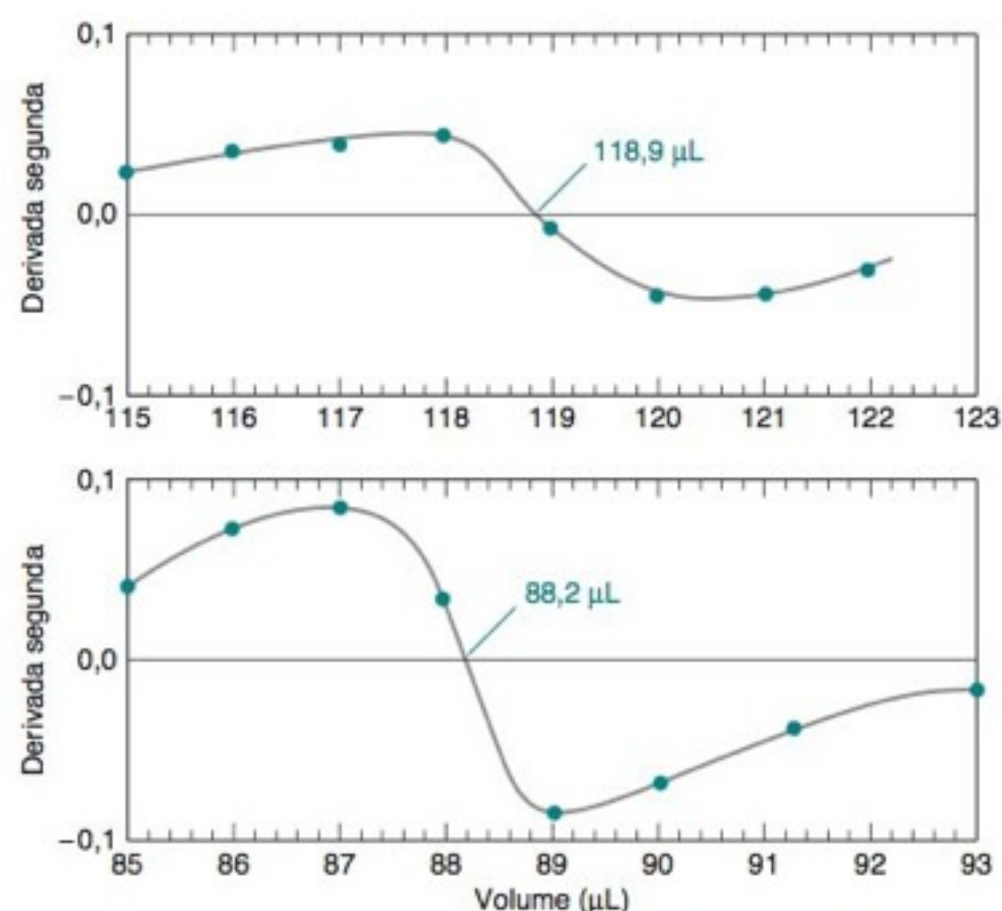
Os dois primeiros e os dois últimos pontos de equivalência apresentam pontos finais irreconhecíveis, pois ocorrem em valores de pH que são ou muito baixos ou muito altos.

Usando Derivadas para Encontrar o Ponto Final

O ponto final é considerado como o ponto onde o coeficiente angular ($d\text{pH}/dV$) da curva de titulação é máximo. A inclinação (a derivada primeira) vista na Figura 10-5b foi calculada por meio da planilha apresentada na Figura 10-6. As duas primeiras colunas contêm os volumes experimentais e as medidas de pH. (O medidor de pH é preciso até a terceira casa decimal, embora a exatidão termine na segunda casa decimal.) Para calcular a derivada primeira, é feita a média para cada par de volumes e o valor $\Delta\text{pH}/\Delta V$ é calculado. Neste caso, ΔpH é a variação de pH entre leituras consecutivas e ΔV é a variação de volume entre adições consecutivas. A Figura 10-5c e as duas últimas colunas da planilha fornecem a derivada segunda, calculada de maneira análoga. O ponto final corresponde ao volume em que a derivada segunda é 0. A Figura 10-7 nos permite fazer uma boa estimativa dos volumes dos pontos finais.

O **ponto final** corresponde a um coeficiente angular máximo e à derivada segunda zero.

FIGURA 10-7 Visão ampliada das regiões de ponto final na curva da derivada segunda vista na Figura 10-5c.



EXEMPLO Cálculo das Derivadas em uma Curva de Titulação

Vamos ver como a derivada primeira e a derivada segunda na Figura 10-6 são calculadas.

Solução O primeiro número na terceira coluna, 85,5, é a média dos dois primeiros volumes (85,0 e 86,0) na primeira coluna. A derivada $\Delta\text{pH}/\Delta V$ é calculada a partir dos dois primeiros valores de pH e dos dois primeiros volumes:

$$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V} = \frac{4,400 - 4,245}{86,0 - 85,0} = 0,155$$

As coordenadas ($x = 85,5$; $y = 0,155$) são um ponto no gráfico da derivada primeira na Figura 10-5b.

A derivada segunda é calculada a partir da derivada primeira. A primeira entrada na quinta coluna da Figura 10-6 é 86,0, que é a média entre 85,5 e 86,5. A derivada segunda é

$$\frac{\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta V)}{\Delta V} = \frac{0,226 - 0,155}{86,5 - 85,5} = 0,071$$

As coordenadas ($x = 86,0$; $y = 0,071$) são assinaladas no gráfico da derivada segunda na Figura 10-6c.

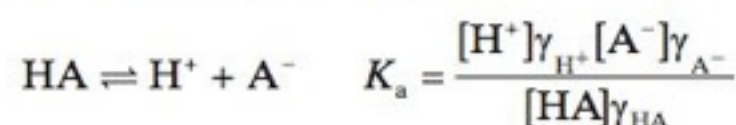
Teste a Você Mesmo Verifique a derivada na célula D7 da Figura 10-6.

Uso de um Gráfico de Gran para Encontrar o Ponto Final^{7,8}

Um método semelhante utiliza os dados do meio da curva de titulação (distantes do ponto de equivalência) para obter V_e e K_a .⁹

Um problema com o uso de derivadas para encontrar o ponto final é que os dados da titulação são menos exatos perto do ponto final, pois o tamponamento é mínimo e a resposta do eletrodo é lenta. O **gráfico de Gran** é um método gráfico que nos permite usar dados anteriores ao ponto final (geralmente de $0,8 V_e$ ou $0,9 V_e$ a V_e) para localizar o ponto final.

Considere a titulação de um ácido fraco, HA:



É necessário incluir os coeficientes de atividade nessa discussão, pois um eletrodo de pH responde à *atividade* do íon hidrogênio e não à sua concentração.

Antes do ponto de equivalência, é uma boa aproximação considerar que cada mol de NaOH converte 1 mol de HA em 1 mol de A^- . Se titulamos V_a mL de HA (cuja concentração formal é F_a) com V_b mL de NaOH (cuja concentração formal é F_b), podemos escrever

$$[\text{A}^-] = \frac{\text{número de mols de OH}^- \text{ liberados}}{\text{volume total}} = \frac{V_b F_b}{V_b + V_a}$$

$$\text{número de mols iniciais de HA} -$$

$$[\text{HA}] = \frac{\text{número de mols de OH}^-}{\text{volume total}} = \frac{V_a F_a - V_b F_b}{V_a + V_b}$$

As espécies fortes reagem completamente com as espécies fracas.

Substituindo esses valores de $[A^-]$ e $[HA]$ na constante de equilíbrio, temos

$$K_a = \frac{[H^+] \gamma_{H^+} V_b F_b \gamma_{A^-}}{(V_a F_a - V_b F_b) \gamma_{HA}}$$

que pode ser escrita na forma

$$V_b \underbrace{[H^+] \gamma_{H^+}}_{10^{-pH}} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K_a \left(\frac{V_a F_a - V_b F_b}{F_b} \right) \quad (10-4)$$

$$\mathcal{A}_{H^+} = [H^+] \gamma_{H^+} = 10^{-pH}$$

O termo na esquerda é $V_b \cdot 10^{-pH}$, pois $[H^+] \gamma_{H^+} = 10^{-pH}$. O termo entre parênteses na direita é

$$\frac{V_a F_a - V_b F_b}{F_b} = \frac{V_a F_a}{F_b} - V_b = V_e - V_b$$

$$V_a F_a = V_e F_b \Rightarrow V_e = \frac{V_a F_a}{F_b}$$

A Equação 10-4 pode, portanto, ser escrita na forma

$$\text{Equação do gráfico de Gran: } V_b \cdot 10^{-pH} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K_a (V_e - V_b) \quad (10-5)$$

Um gráfico de $V_b \cdot 10^{-pH}$ contra V_b é chamado de *gráfico de Gran*. Se γ_{HA}/γ_{A^-} é constante, o gráfico mostra uma reta com um coeficiente angular igual a $-K_a \gamma_{HA}/\gamma_{A^-}$ e uma interseção com o eixo das abscissas (o eixo x) igual a V_e . Na Figura 10-8 vemos o gráfico de Gran para a titulação da Figura 10-5. Pode-se usar qualquer unidade para V_b , mas as mesmas unidades devem ser usadas em ambos os eixos. Na Figura 10-8, V_b foi expresso em microlitros em ambos os eixos.

A vantagem de um gráfico de Gran reside na possibilidade de usarmos, para localizarmos o ponto final, dados obtidos *antes* do ponto final. O coeficiente angular no gráfico de Gran possibilita determinar o valor de K_a . Embora tenhamos deduzido a função de Gran para um ácido monoprótico, o mesmo gráfico ($V_b \cdot 10^{-pH}$ contra V_b) pode ser usado para ácidos polipróticos (como, por exemplo, o H_6A na Figura 10-5).

A função de Gran, $V_b \cdot 10^{-pH}$, na verdade, não atinge o valor 0, pois 10^{-pH} nunca é 0. A curva deve ser extrapolada para encontrar V_e . O valor da função não atinge 0 por termos usado a aproximação de que todo mol de OH^- produz 1 mol de A^- , o que não é verdadeiro quando V_b se aproxima de V_e . Apenas a região linear do gráfico de Gran é usada.

Outra fonte de não linearidade (curvatura) no gráfico de Gran é a mudança da força iônica do meio, o que provoca variações na razão γ_{HA}/γ_{A^-} . Na Figura 10-8, essa variação foi evitada mantendo-se a força iônica praticamente constante através da adição de $NaNO_3$. Mesmo sem a adição de sal, os últimos 10 a 20% dos dados antes de V_e têm um comportamento razoavelmente linear, pois o valor de γ_{HA}/γ_{A^-} não varia muito nessa região. Um gráfico de Gran na região ácida produz resultados exatos, mesmo que o CO_2 esteja dissolvido na base forte usada como titulante. Um gráfico de Gran pode ser usado, na região básica, para medir a quantidade de CO_2 na base forte.⁷

Gráfico de Gran:

Faça o gráfico de $V_b \cdot 10^{-pH}$ contra V_b

A interseção com o eixo $x = V_e$

Coeficiente angular = $-K_a \gamma_{HA}/\gamma_{A^-}$

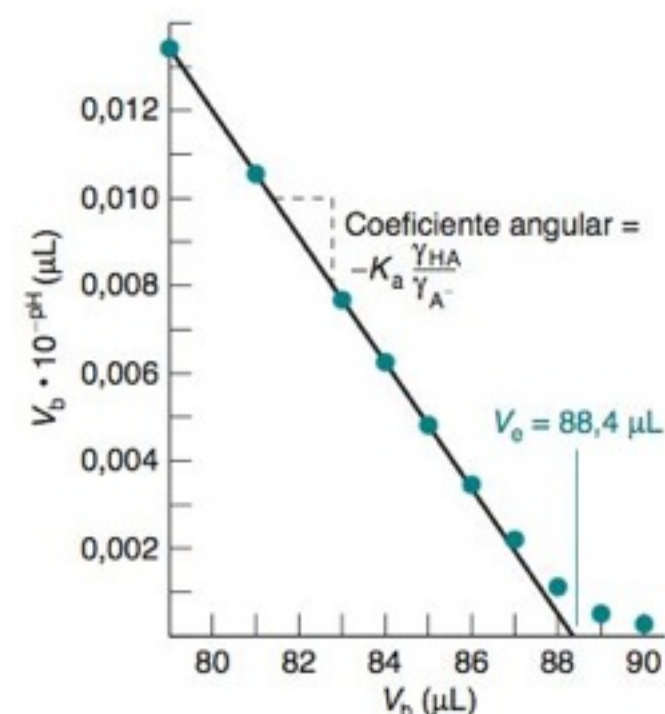


FIGURA 10-8 Gráfico de Gran para o primeiro ponto de equivalência da Figura 10-5. Esse gráfico fornece um valor de V_e que difere daquele da Figura 10-7 por apenas 0,2 μL (88,4 contra 88,2 μL). Os últimos 10 a 20% do volume anterior a V_e são usados normalmente para o gráfico de Gran.

Desafio Mostre que, quando uma base fraca, B , é titulada com um ácido forte, a função de Gran apropriada é

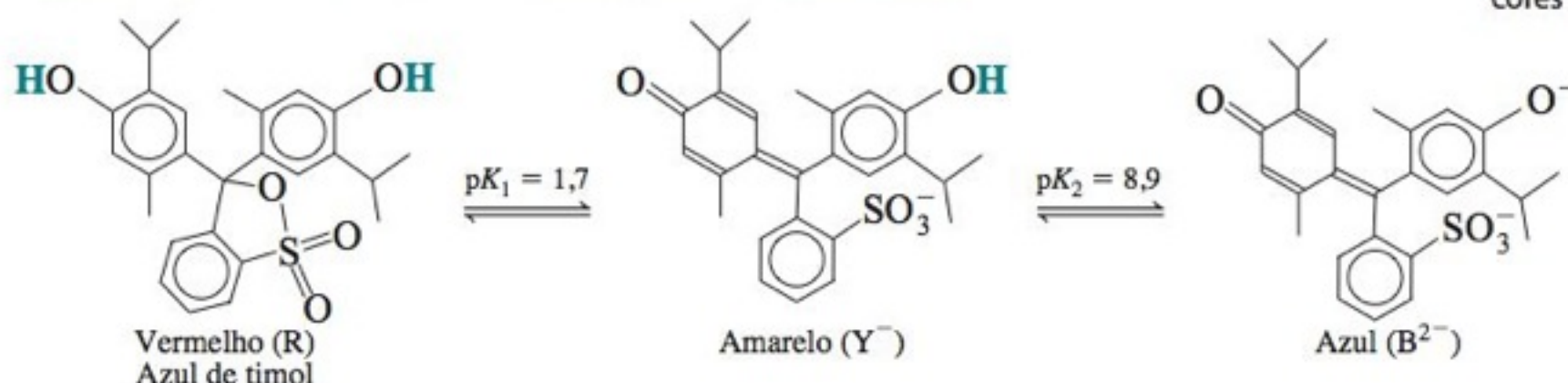
$$V_a \cdot 10^{+pH} = \left(\frac{1}{K_a} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \right) (V_e - V_a) \quad (10-6)$$

em que V_a é o volume do ácido forte adicionado e K_a é a constante de dissociação ácida do BH^+ . Um gráfico de $V_a \cdot 10^{+pH}$ contra V_a deve ser uma reta com um coeficiente angular igual a $-\gamma_B/(\gamma_{BH^+} + K_a)$ e uma interseção com o eixo dos x em V_e .

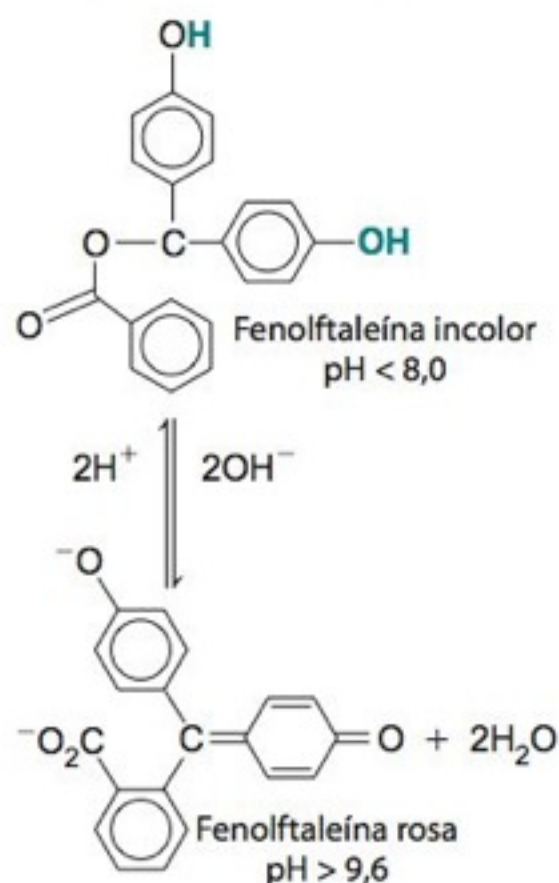
10-6 Determinação do Ponto Final por Meio de Indicadores

Um **indicador** ácido-base é por si só um ácido ou uma base cujas diferentes espécies protonadas têm cores diferentes. Um exemplo é o azul de timol.

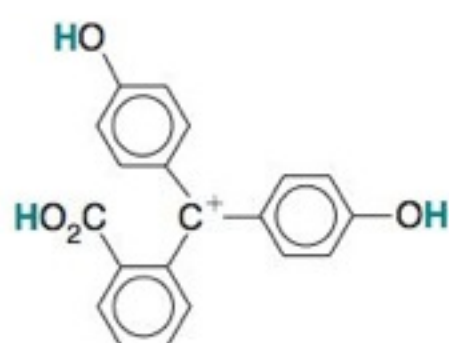
Um indicador é um ácido ou uma base cujas diferentes formas protonadas apresentam cores diferentes.



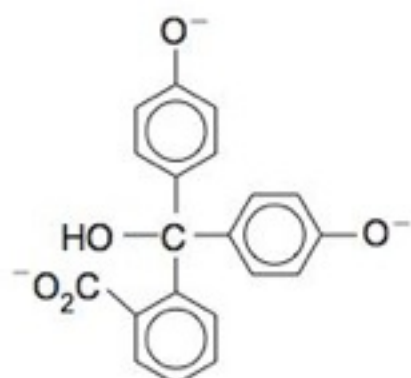
Um dos indicadores mais comuns é a fenolftaleína, normalmente usada na sua transição incolor-rosa em pH 8,0-9,6.



Em um ácido forte, a forma incolor da fenolftaleína torna-se vermelho-alaranjada. Em uma base forte a espécie vermelha perde a sua cor.¹⁰



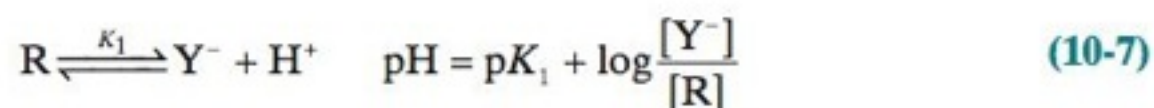
Vermelho-alaranjado
(em 65-98% H₂SO₄)



Incolor
(em 65-98% H₂SO₄)

Abaixo de pH 1,7, a espécie predominante é vermelha; entre pH 1,7 e pH 8,9 a espécie predominante é amarela; e acima de pH 8,9 a espécie predominante é azul (veja Prancha 3 do Encarte em Cores). Para simplificar, simbolizamos as três espécies por R, Y⁻ e B²⁻.

O equilíbrio entre R e Y⁻ pode ser escrito como



pH	[Y ⁻]:[R]	Cor
0,7	1: 10	vermelho
1,7	1: 1	laranja
2,7	10: 1	amarelo

Em pH 1,7 (= pK₁), temos uma mistura 1:1 entre espécies vermelha e amarela, que parece ser laranja. Como uma regra bastante simples, podemos dizer que a solução fica vermelha quando [Y⁻]/[R] ≤ 1/10 e amarela quando [Y⁻]/[R] ≥ 10/1. Na Equação 10-7, podemos ver que a solução será vermelha quando pH ≈ pK₁ - 1 e amarela quando pH ≈ pK₁ + 1. Nas tabelas de cores de indicadores, o azul de timol é apresentado como vermelho abaixo de pH 1,2 e amarelo acima de pH 2,8. Por comparação, os valores de pH previstos pela nossa regra são 0,7 e 2,7. Entre pH 1,2 e pH 2,8, o indicador exibe várias tonalidades de laranja. A faixa de pH (1,2 a 2,8) na qual a cor muda é chamada de **faixa de transição**. Enquanto a maioria dos indicadores tenha uma única mudança de cor, o azul de timol sofre outra transição, entre o pH 8,0 e o pH 9,6, do amarelo para o azul. Nessa faixa, são observadas várias tonalidades de verde.

As mudanças de cor de indicadores são apresentadas na Demonstração 10-1. O Boxe 10-2 mostra como valores de pH podem ser determinados pela absorção óptica de indicadores.

Escolhendo um Indicador

Uma curva de titulação para a qual o ponto de equivalência tem pH = 5,54 é mostrada na Figura 10-9. Um indicador com uma mudança de cor próximo a esse valor de pH pode ser usado na determinação do ponto final da titulação. Podemos ver na Figura 10-9 que o pH cai acentuadamente (de 7 para 4) para um pequeno intervalo de volume. Portanto, qualquer indicador com uma mudança de cor nesse intervalo de pH possibilita uma determinação razoavelmente boa do ponto de equivalência. Quanto mais perto do pH 5,54 a mudança de cor ocorrer, mais exata será a determinação do ponto final. A diferença entre o ponto final observado (pela mudança de cor) e o ponto de equivalência verdadeiro é chamada de **erro do indicador**.

Ao esvaziarmos metade de um frasco de indicador em uma reação introduzimos outro tipo de erro relativo ao indicador. Como os indicadores são ácidos ou bases, eles reagem tanto com o analito como com o titulante. O número de mols adicionado do indicador deve ser desprezível em relação ao número de mols do analito. Nunca, em uma titulação, usamos mais do que algumas gotas de solução diluída de indicador.

Muitos dos indicadores apresentados na Tabela 10-3 podem ser úteis para a titulação da Figura 11-9. Por exemplo, se for usado o púrpura de bromocresol, usaremos a mudança

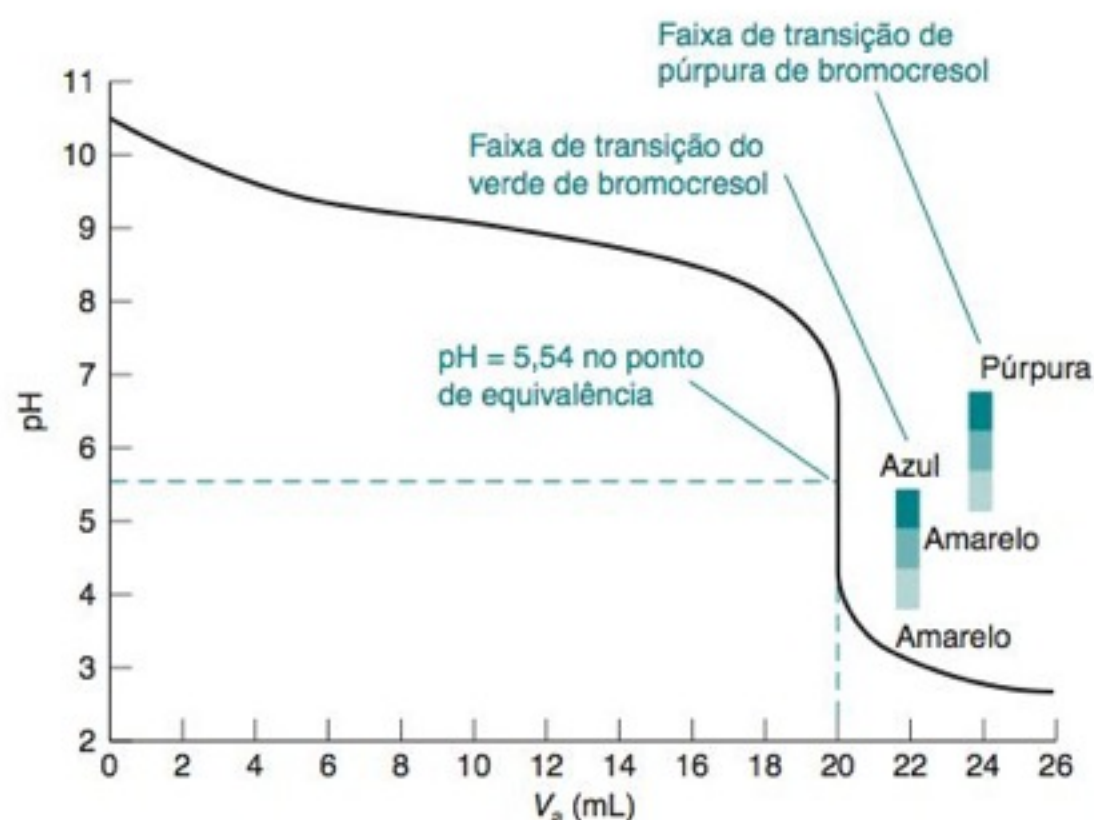
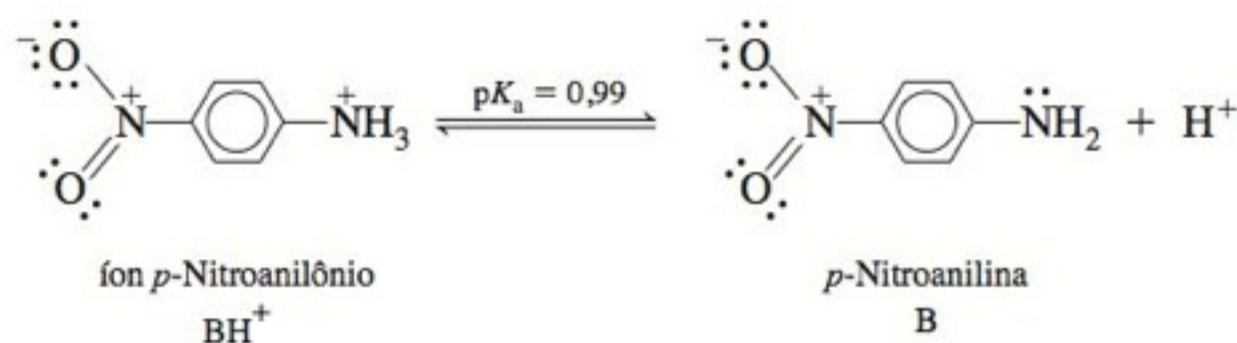


FIGURA 10-9 Curva de titulação calculada para a reação de 100 mL de uma solução 0,010 0 M de uma base (pK_b = 5,00) com uma solução de HCl 0,050 0 M.

BOXE 10-2 Qual É o Significado de um pH Negativo?

Na década de 1930, Louis Hammett e seus alunos mediram as forças de muitos ácidos e bases fracos, utilizando uma base fraca como referência (B), como, por exemplo, a *p*-nitroanilina ($pK_a = 0,99$), cuja força básica pode ser medida em solução aquosa.



Admita que alguma *p*-nitroanilina e uma segunda base, C, são dissolvidas em um ácido forte, como, por exemplo, uma solução de HCl 2 M. O pK_a do CH^+ pode ser medido em relação ao BH^+ escrevendo-se, inicialmente, uma equação de Henderson-Hasselbalch para cada ácido:

$$\text{pH} = pK_a (\text{para } \text{BH}^+) + \log \frac{[\text{B}]\gamma_{\text{B}}}{[\text{BH}^+]\gamma_{\text{BH}^+}}$$

$$\text{pH} = pK_a (\text{para } \text{CH}^+) + \log \frac{[\text{C}]\gamma_{\text{C}}}{[\text{CH}^+]\gamma_{\text{CH}^+}}$$

Igualando as duas equações (pois há apenas um pH) temos

$$\underbrace{pK_a (\text{para } \text{CH}^+) - pK_a (\text{para } \text{BH}^+)}_{\Delta pK_a} = \log \frac{[\text{B}][\text{CH}^+]}{[\text{C}][\text{BH}^+]} + \log \frac{\gamma_{\text{B}}\gamma_{\text{CH}^+}}{\gamma_{\text{C}}\gamma_{\text{BH}^+}}$$

A razão entre os coeficientes de atividade é próxima da unidade, de modo que o segundo termo na direita é próximo de 0. Desprezando este último termo, temos um resultado operacionalmente útil:

$$\Delta pK_a \approx \log \frac{[\text{B}][\text{CH}^+]}{[\text{C}][\text{BH}^+]}$$

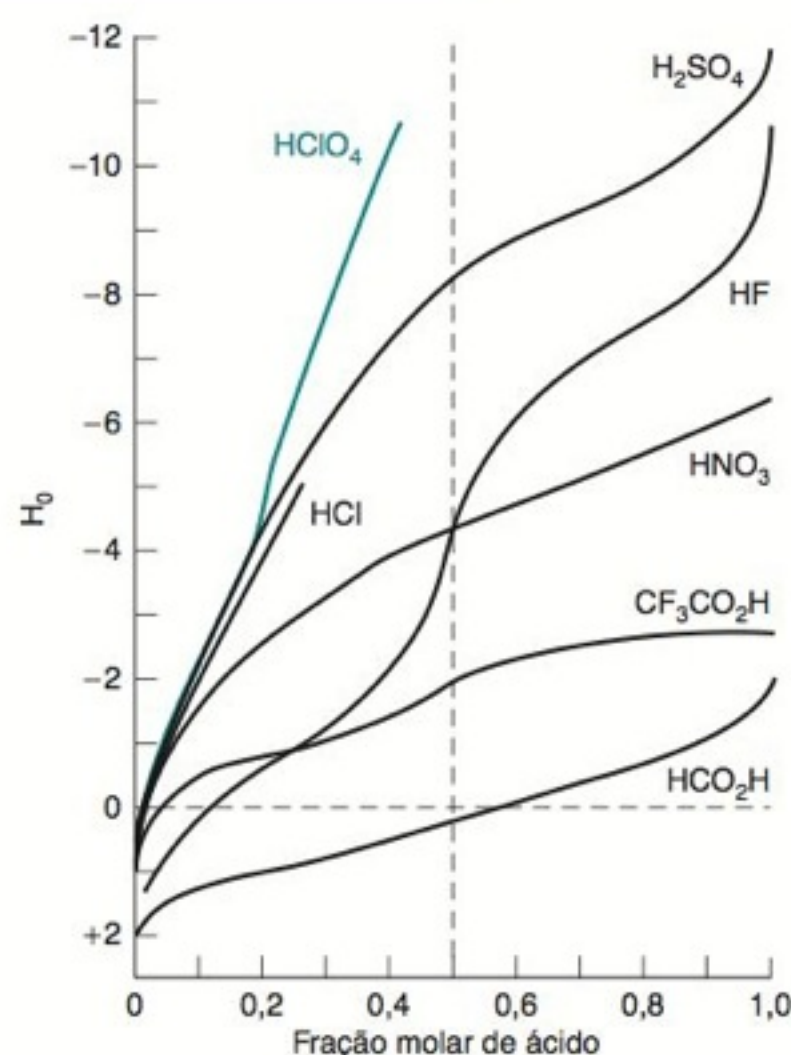
Isto é, se temos uma maneira para determinar as concentrações de B, BH^+ , C e CH^+ e se conhecemos o pK_a para o BH^+ , podemos determinar o pK_a para o CH^+ .

As concentrações podem ser medidas espectrofotometricamente¹² ou por ressonância magnética nuclear,¹³ e assim o pK_a para o CH^+ pode ser determinado. Então, utilizando o CH^+ como referência, o pK_a para outro composto, DH^+ , pode ser medido. Esse procedimento pode ser estendido para medir sucessivamente as forças de bases cada vez mais fracas (por exemplo, o nitrobenzeno, $pK_a = -11,38$), tão fracas que podem ser protonadas em água.

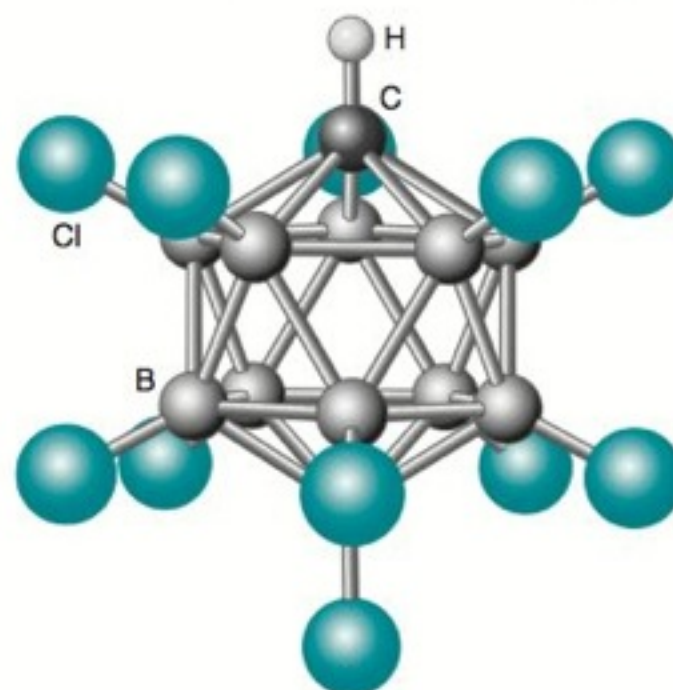
A acidez de um solvente que protona uma base fraca, B, é chamada de **função de acidez de Hammett**:

$$\text{Função de acidez de Hammett: } H_0 = pK_a (\text{para } \text{BH}^+) + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Para soluções aquosas diluídas, H_0 aproxima-se do pH. Para ácidos concentrados, H_0 é uma medida da força do ácido. Quanto mais fraca for a base B, mais forte deve ser a acidez do solvente para poder protonar a base. A acidez de solventes fortemente ácidos é, hoje, mais convenientemente medida por métodos eletroquímicos.¹⁴



Função de acidez de Hammett, H_0 , para soluções aquosas de ácidos. [Dados de R. A. Cox e K. Yates, "Acidity Functions", *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 2225.]



Ânion carborano icosaédrico do $[\text{CHB}_{10}\text{Cl}_{11}]^-\text{H}^+$, o ácido mais forte conhecido.¹⁵ O ácido icosaédrico $\text{H}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ é o ácido diprótico mais forte conhecido.

Quando nos referimos a valores *negativos* de pH, geralmente estamos falando de valores de H_0 . Por exemplo, quando se fazem medidas da capacidade de uma solução de HClO_4 8 M em protonar bases muito fracas, ela tem "pH" próximo de -4. O gráfico mostrado anteriormente indica que o HClO_4 é um ácido mais forte que outros ácidos minerais. Valores de H_0 para vários solventes fortemente ácidos são vistos na tabela a seguir. O ácido mais forte conhecido é o $[\text{CHB}_{10}\text{Cl}_{11}]^-\text{H}^+$, no qual a gaiola icosaédrica do carborano não tem afinidade significativa por H^+ .

Ácido	Nome	H_0
H_2SO_4 (100%)	ácido sulfúrico	-11,93
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$	ácido sulfúrico fumegante (oleum)	-14,14
HSO_3F	ácido fluorossulfúrico	-15,07
$\text{HSO}_3\text{F} + 10\% \text{SbF}_5$	"superácido"	-18,94
$\text{HSO}_3\text{F} + 7\% \text{SbF}_5 \cdot 3\text{SO}_3$	—	-19,35

DEMONSTRAÇÃO 10-1 Indicadores e a Acidez do CO₂

Esta demonstração é apenas pura diversão.¹¹ Adicione 900 mL de água a duas provetas graduadas de 1 L, providas, cada uma, de uma barra magnética de agitação. Em seguida, adicione a cada uma das provetas 10 mL de uma solução de NH₃ 1 M. Adicione, então, 2 mL de solução do indicador fenolftaleína a uma das provetas e 2 mL do indicador azul de bromotimol à outra. Ambos os indicadores irão adquirir a cor correspondente às suas espécies básicas.

Adicione agora alguns pedaços de gelo seco (CO₂ sólido) a cada proveta. Conforme o CO₂ vai borbulhando em cada pro-

veta, o líquido vai se tornando mais ácido. Inicialmente, desaparece a cor vermelha da fenolftaleína. Pouco tempo depois, o pH diminui o suficiente para mudar a cor do azul de bromotimol de azul para verde, mas não o suficiente para mudar a cor para amarelo.

Através de um tubo de Tygon, adicione ao fundo de cada proveta 20 mL de HCl 6 M. Agita-se então cada solução por alguns segundos por meio da agitação magnética. Explique o que se observa. A sequência de eventos pode ser vista na Prancha 4 no Encarte em Cores.

Para uma determinada titulação, devemos escolher um indicador cuja faixa de viragem se sobreponha ao intervalo onde se verifica a região de maior inflexão em uma curva de titulação.

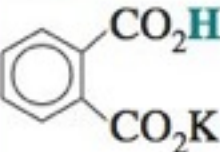
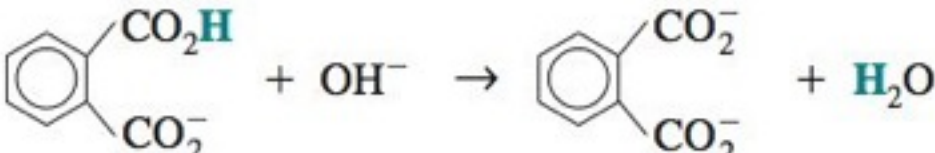
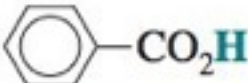
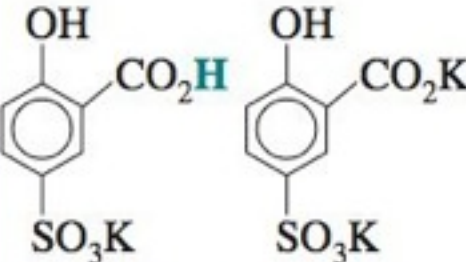
de cor de púrpura para amarelo como ponto final. O último traço de cor púrpura desaparecerá próximo ao pH 5,2, que é muito próximo do ponto de equivalência real na Figura 10-9. Se o verde de bromocresol for escolhido como indicador, uma mudança de cor do azul para o verde (= amarelo + azul) indicará o ponto final

Em geral, *escolhemos um indicador cuja faixa de transição se sobreponha, o mais próximo possível, ao intervalo onde se verifica a região de maior inflexão da curva de titulação.* A inflexão da curva de titulação próximo ao ponto de equivalência na Figura 10-9 assegura que o erro do indicador causado pela não coincidência do ponto final com o ponto de equivalência seja pequeno. Por exemplo, se o ponto final do indicador for em pH 6,4 (em vez de 5,54), o erro em V_e será apenas de 0,25% nesse caso. Podemos estimar o erro do indicador calculando o volume de titulante que é necessário para atingir o pH 6,4 em vez do pH 5,54.

TABELA 10-3 Indicadores mais comuns

Indicador	Faixa de viragem (pH)	Cor em meio ácido	Cor em meio básico	Preparação
Violeta de metila	0,0–1,6	Amarelo	Violeta	0,05% m/m em H ₂ O.
Vermelho de cresol	0,2–1,8	Vermelho	Amarelo	0,1 g em 26,2 mL de NaOH 0,01 M. Então adicione ~225 mL de H ₂ O.
Azul de timol	1,2–2,8	Vermelho	Amarelo	0,1 g em 21,5 mL de NaOH 0,01 M. Então adicione ~225 mL de H ₂ O.
Púrpura de cresol	1,2–2,8	Vermelho	Amarelo	0,1 g em 26,2 mL de NaOH 0,01 M. Então adicione ~225 mL de H ₂ O.
Eritrosina, sal dissódico	2,2–3,6	Laranja	Vermelho	0,1% m/m em H ₂ O
Alaranjado de metila	3,1–4,4	Vermelho	Amarelo	0,01% m/m em H ₂ O
Vermelho do congo	3,0–5,0	Violeta	Vermelho	0,1% m/m em H ₂ O
Alaranjado de etila	3,4–4,8	Vermelho	Amarelo	0,1% m/m em H ₂ O
Verde de bromocresol	3,8–5,4	Amarelo	Azul	0,1 g em 14,3 mL de NaOH 0,01 M. Então adicione ~225 mL de H ₂ O.
Vermelho de metila	4,8–6,0	Vermelho	Amarelo	0,02 g em 60 mL de etanol. Então adicione 40 mL de H ₂ O.
Vermelho de clorofenol	4,8–6,4	Amarelo	Vermelho	0,1 g em 23,6 mL de NaOH 0,01 M. Então adicione ~225 mL de H ₂ O.
Púrpura de bromocresol	5,2–6,8	Amarelo	Púrpura	0,1 g em 18,5 mL de NaOH 0,01 M. Então adicione ~225 mL de H ₂ O.
p-Nitrofenol	5,6–7,6	Incolor	Amarelo	0,1% m/m em H ₂ O
Tornassol (Litmus)	5,0–8,0	Vermelho	Azul	0,1% m/m em H ₂ O
Azul de bromotimol	6,0–7,6	Amarelo	Azul	0,1 g em 16,0 mL de NaOH 0,01 M. Então adicione ~225 mL de H ₂ O.
Vermelho de fenol	6,4–8,0	Amarelo	Vermelho	0,1 g em 28,2 mL de NaOH 0,01 M. Então adicione ~225 mL de H ₂ O.
Vermelho neutro	6,8–8,0	Vermelho	Amarelo	0,01 g em 50 mL de etanol. Então adicione 50 mL de H ₂ O.
Vermelho de cresol	7,2–8,8	Amarelo	Vermelho	Veja acima.
α-Naftolftaleína	7,3–8,7	Rosa	Verde	0,1 g em 50 mL de etanol. Então adicione 50 mL de H ₂ O.
Púrpura de cresol	7,6–9,2	Amarelo	Púrpura	Veja acima.
Azul de timol	8,0–9,6	Amarelo	Azul	Veja acima.
Fenolftaleína	8,0–9,6	Incolor	Rosa	0,05 g em 50 mL de etanol. Então adicione 50 mL de H ₂ O.
Timolftaleína	8,3–10,5	Incolor	Azul	0,04 g em 50 mL de etanol. Então adicione 50 mL de H ₂ O.
Amarelo de alizarina	10,1–12,0	Amarelo	Vermelho-alaranjado	0,01% m/m em H ₂ O
Nitramina	10,8–13,0	Incolor	Marrom-alaranjado	0,1 g em 70 mL de etanol. Então adicione 30 mL de H ₂ O.
Tropaeolina O	11,1–12,7	Amarelo	Laranja	0,1% m/m em H ₂ O

TABELA 10-4 Padrões primários

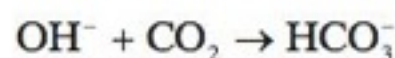
Compostos	Massa específica (g/mL) para correções de empuxo	Observações
ÁCIDOS		
 Hidrogenoftalato de potássio MF 204,221	1,64	O material comercial puro é seco a 105°C e usado para padronizar bases. A observação do ponto final, utilizando-se fenolftaleína como indicador, é satisfatória.
HCl Ácido clorídrico MF 36,461	—	 O HCl e a água destilam como um <i>azeótropo</i> (uma mistura) cuja composição (~6 M) depende da pressão. A composição é tabelada como uma função da pressão durante a destilação. Veja o Problema 10-56 para mais detalhes.
KH(IO ₃) ₂ Hidrogenoiodato de potássio MF 389,912	—	Esse é um ácido forte, então qualquer indicador com um ponto final entre ~5 e ~9 é adequado.
 Ácido benzoico MF 122,121	1,27	Padrão primário para titulações em meios não aquosos em solventes como o etanol. Emprega-se um eletrodo de vidro para determinar o ponto final.
 Ácido sulfossalicílico, sal duplo MF 550,639	—	1 mol do ácido sulfossalicílico, comercial, é misturado com 0,75 mol de KHCO ₃ grau analítico, recristalizado várias vezes em água e seco a 110°C para produzir o sal duplo com 3 íons K ⁺ e um H ⁺ tituláveis. ¹⁶ A fenolftaleína é usada como indicador para a titulação com NaOH.
H ₃ NSO ₃ ⁻ Ácido sulfâmico MF 97,094	2,15	O ácido sulfâmico é um ácido forte com um próton ácido, portanto, qualquer indicador com um ponto final entre ~5 e ~9 é satisfatório.
BASES		
H ₂ NC(CH ₂ OH) ₃ Tris(hidroximetil)aminometano (também chamado de tris ou tham) MF 121,135	1,33	O material comercial puro é seco a 100-103°C e titulado com um ácido forte. O ponto final se situa na faixa de pH 4,5-5. $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{N}^+\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$
HgO Óxido mercúrico MF 216,59	11,1	HgO puro é dissolvido em um grande excesso de I ⁻ ou Br ⁻ , em consequência 2 OH ⁻ são liberados: $\text{HgO} + 4\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HgI}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$ A base é titulada, usando um indicador para determinar o ponto final.
Na ₂ CO ₃ Carbonato de sódio MF 105,988	2,53	O Na ₂ CO ₃ , com pureza suficiente para ser considerado um padrão primário, é encontrado comercialmente. Uma outra possibilidade para se produzir Na ₂ CO ₃ puro é através do aquecimento, por 1 h a 260 a 270°C, do NaHCO ₃ recristalizado. O carbonato de sódio é titulado com ácido até um ponto final em pH 4-5. Bem próximo ao ponto final, a solução é aquecida à ebulição para expelir o CO ₂ .
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O Bórax MF 381,372	1,73	O material recristalizado é seco em um dessecador contendo uma solução aquosa saturada com NaCl e sacarose. Esse procedimento permite obter a forma decaidratada pura. ¹⁷ O padrão é titulado com um ácido, utilizando-se vermelho de metila como indicador. $\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow 4\text{B}(\text{OH})_3 + 5\text{H}_2\text{O}$

10-7 Notas Práticas

No final deste capítulo, encontram-se os procedimentos para a preparação de soluções-padrão de ácidos e de bases.

Os ácidos e bases listados na Tabela 10-4 podem ser obtidos suficientemente puros para serem usados como *padrões primários*.¹⁸ Observe que o NaOH e o KOH não são padrões primários, porque mesmo os de melhor qualidade contêm carbonato (da reação com o CO₂ atmosférico) e água adsorvida. Soluções de NaOH e KOH devem ser padronizadas em relação a um padrão primário, como, por exemplo, o hidrogenoftalato de potássio. Soluções diluídas de NaOH usadas em titulações são preparadas pela diluição de uma solução-estoque de NaOH 50% m/m em água. O carbonato de sódio é relativamente insolúvel nessa solução-estoque e precipita no fundo do frasco.

Soluções alcalinas (por exemplo, solução de NaOH 0,1 M) devem ser protegidas da atmosfera; caso contrário, absorvem CO₂:



O CO₂, agindo por um certo tempo, muda a concentração de uma base forte e diminui o avanço da reação próximo ao ponto final, durante a titulação de ácidos fracos. Se as soluções são mantidas em frascos de polietileno bem fechados, elas podem ser usadas por cerca de uma semana sofrendo apenas pequenas variações.

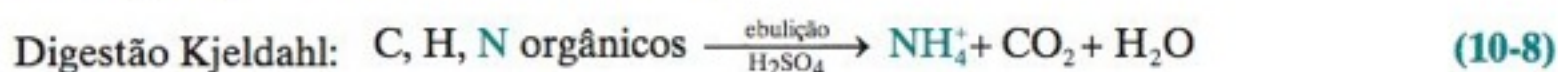
Soluções-padrão são normalmente armazenadas em frascos de polietileno de alta densidade contendo tampas rosqueadas. A evaporação do frasco muda lentamente a concentração do reagente. O fabricante de produtos químicos Sigma-Aldrich registra que uma solução aquosa estocada em um frasco bem tampado tem sua concentração elevada em 0,2% após 2 anos a 23°C e em 0,5% após 2 anos a 30°C. A inserção do frasco em um recipiente selado aluminizado reduziu a evaporação por um fator de 10. A lição a se tirar de tudo isso é que uma solução-padrão na bancada possui um tempo de vida finito.

Soluções fortemente básicas atacam o vidro e são mais bem conservadas em frascos plásticos. Tais soluções não devem ficar em uma bureta mais do que o tempo necessário. Ao fervermos uma solução de NaOH 0,01 M em um erlenmeyer durante 1 h, diminuímos sua molaridade em 10% devido à reação do OH⁻ com o vidro.¹⁹

10-8 Análise de Nitrogênio pelo Método de Kjeldahl

Desenvolvida em 1883, a **análise de nitrogênio de Kjeldahl** é um dos métodos mais amplamente utilizados para a determinação de nitrogênio em substâncias orgânicas. As proteínas são os principais constituintes contendo nitrogênio na alimentação. A maioria das proteínas contém em torno de 16% m/m de nitrogênio, de sorte que a determinação de nitrogênio é um método substitutivo para a determinação de proteínas (Boxe 10-3). O outro método comum para determinar nitrogênio em alimentos é a análise por combustão (Seção 26-4).

No método de Kjeldahl, a amostra é inicialmente *digerida* (decomposta e dissolvida) em ácido sulfúrico em ebulição para converter o nitrogênio amínico e amídico em íon amônio, NH₄⁺, e oxidar outros elementos presentes:²³



Cada átomo de nitrogênio no material desconhecido é convertido em um íon NH₄⁺.

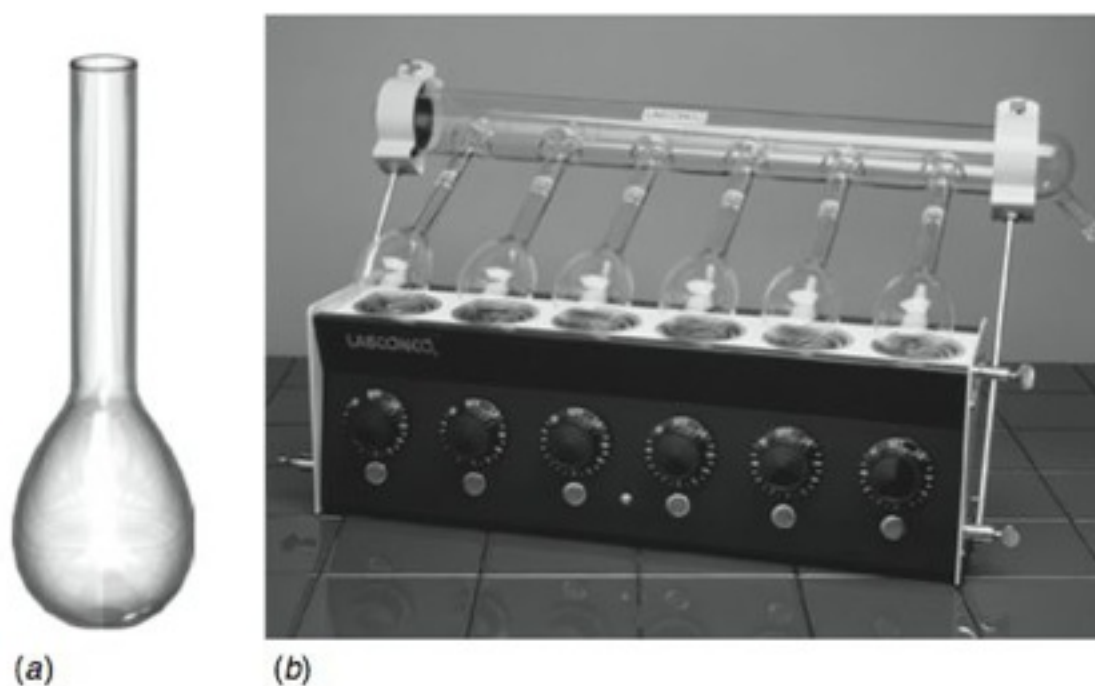
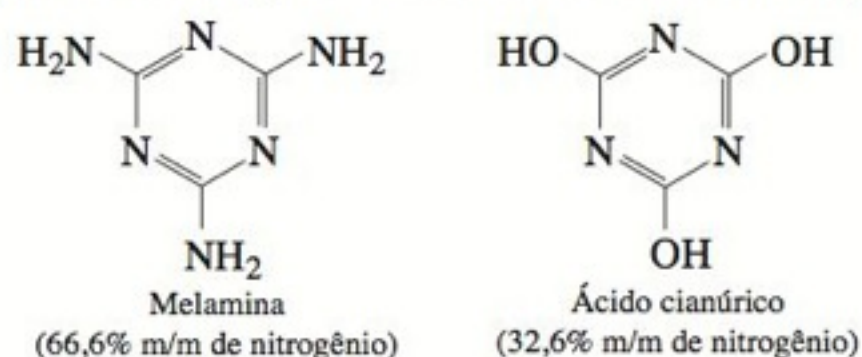


FIGURA 10-10 (a) Balão de digestão de Kjeldahl com colo longo para minimizar as perdas devido à ebulição turbulenta. (b) Digestor de seis lugares para múltiplas amostras provido de exaustão para vapores. [Cortesia da Labconco Corp.]

BOXE 10-3 Análise de Nitrogênio pelo Método de Kjeldahl: A Química por Trás da Manchete

Em 2007, cães e gatos de estimação na América do Norte começaram subitamente a morrer, aparentemente de insuficiência renal. Em poucas semanas a misteriosa doença foi rastreada levando aos alimentos para animais contendo ingredientes importados da China. Foi constatado que a melamina, utilizada na fabricação de plásticos, foi deliberadamente adicionada aos ingredientes dos alimentos, “em uma tentativa de cumprir exigências contratuais sobre o teor de proteína nos produtos”.²⁰ O ácido cianúrico, usado para desinfecção de piscinas, também foi encontrado nos alimentos. A melamina sozinha não causa insuficiência renal, mas a combinação de melamina e ácido cianúrico, sim.



O que esses compostos têm a ver com proteínas? Nada – exceto que eles são ricos em nitrogênio. As proteínas, que contêm ~16% m/m de nitrogênio, são a principal fonte de nitrogênio nos alimentos. A análise de nitrogênio pelo método de Kjeldahl é utilizada como uma medição substitutiva de proteínas em alimentos. Por exemplo, se o alimento contém 10% m/m de proteína, ele conterá ~16% de 10% = 1,6% m/m de nitrogênio. Se você mede 1,6% m/m de nitrogênio no alimento, poderia concluir que o alimento contém ~10 % m/m de proteína. A melamina contém 66,6% m/m de nitrogênio, quatro vezes mais do que em proteína. Adicionar 1% m/m de melamina ao alimento faz parecer que ele contém um adicional de 4% m/m de proteína.

Fonte de proteína	% em massa de nitrogênio
Carne	16,0
Plasma sanguíneo	15,3
Leite	15,6
Farinha	17,5
Ovo	14,9

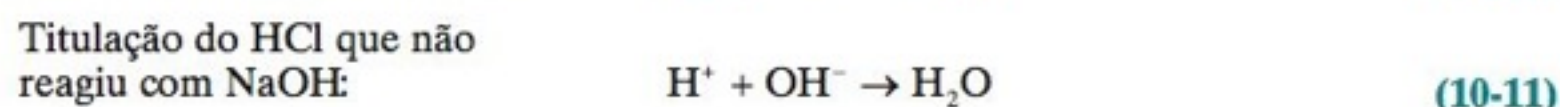
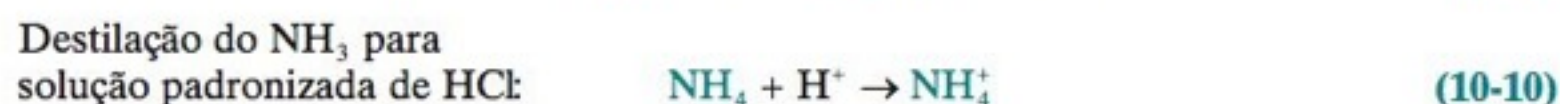
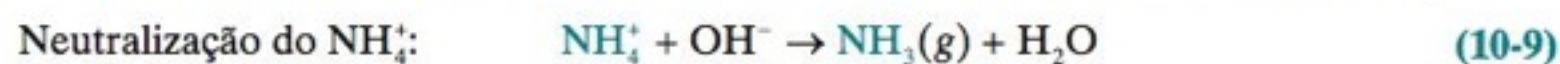
FONTE: D. J. Holme e H. Peck, *Analytical Biochemistry*, 3rd ed. (New York: Addison Wesley Longman, 1998), p. 388.

Inacreditavelmente, no verão de 2008, cerca de 300.000 bebês chineses adoeceram e alguns apresentaram falência renal.²¹ Muitas empresas chinesas haviam diluído o leite com água e adicionado melamina para que o conteúdo de proteína parecesse normal. Os produtos feitos com o leite envenenado foram vendidos tanto no mercado interno quando exportados. Como resposta ao aparecimento da melamina em alimentos, pelo menos uma empresa desenvolveu um ensaio colorimétrico que distingue nitrogênio proteico de nitrogênio não proteico.²²

Outro meio para determinação de nitrogênio em alimentos é o *método de Dumas*. Matéria orgânica misturada com CuO é aquecida sob CO₂ a 650 a 700°C, produzindo CO₂, H₂O, N₂ e óxidos de nitrogênio. Os produtos são carregados sob fluxo de CO₂ através de Cu aquecido para converter os óxidos de nitrogênio em N₂. Os gases são borbulhados através de uma solução aquosa de KOH concentrado para capturar o CO₂. O volume de N₂ é determinado em uma bureta de gás. Esse método não distingue proteína de melamina.

Os compostos de mercúrio, cobre e selênio catalisam o processo de digestão. Para acelerar a reação, eleva-se o ponto de ebulição do ácido sulfúrico (338°C) concentrado (98% m/m) pela adição de K₂SO₄. A digestão é feita em um balão de colo longo, o *balão de Kjeldahl* (Figura 10-10), que evita a perda de amostra devido à ebulição tumultuosa. Um procedimento de digestão alternativo emprega H₂SO₄ e H₂O₂ ou K₂S₂O₈ e NaOH²⁴ em uma bomba de digestão de micro-ondas (recipiente pressurizado, mostrado na Figura 27-7).

Depois que a digestão é completa, alcaliniza-se a solução contendo NH₄⁺ e o NH₃ liberado é destilado (com um grande excesso de vapor) para um recipiente coletor contendo uma quantidade conhecida de HCl²⁵ (Figura 10-11). O excesso de HCl que não reagiu é titulado com NaOH padronizado para determinar o quanto de HCl foi consumido pelo NH₃.



Uma alternativa para a titulação ácido-base é neutralizar o ácido e aumentar o pH com um tampão, seguido por adição de reagentes que formem um produto colorido com o NH₃.²⁶ A absorbância do produto colorido fornece a concentração do NH₃ formado na digestão.

EXEMPLO Análise de Kjeldahl

Uma proteína típica contém 16,2% m/m de nitrogênio. Uma alíquota de 0,500 mL de uma solução de proteína foi digerida, e o NH₃ liberado foi destilado para um frasco contendo 10,00 mL de uma solução de HCl 0,021 40 M. O HCl que não reagiu consumiu 3,26 mL de uma solução de NaOH 0,019 8 M para a sua titulação completa. Determine a concentração de proteína (mg de proteína/mL) na amostra original.

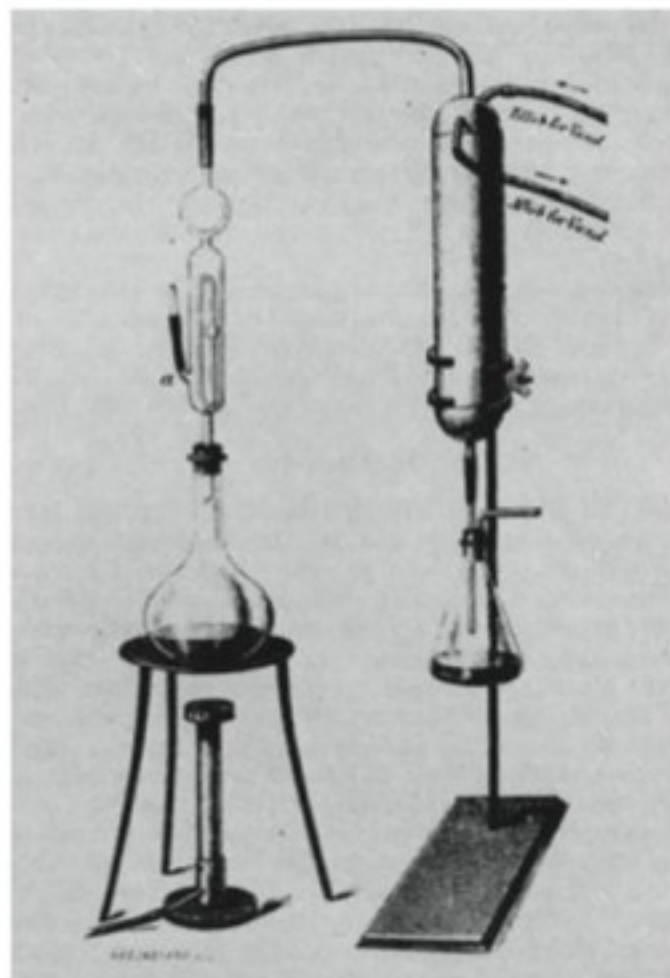


FIGURA 10-11 Aparelhagem original usada pelo químico alemão J. Kjeldahl (1849-1900). [De D. T. Burns, "Kjeldahl, the Man, the Method and the Carlsberg Laboratory", *Anal. Proc.* (Royal Society of Chemistry) **1984**, 21, 210.]

Em solução de ácido acético, o HClO_4 se comporta como um ácido mais forte que o HCl ; mas, em solução aquosa, esses dois ácidos têm a sua acidez nivelada à força do H_3O^+ .

Questão Onde você acha que aparecerá na Figura 10-12 o ponto final para o ácido $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$?

Solução A quantidade inicial de HCl no frasco coletor era de $(10,00 \text{ mL}) \cdot (0,02140 \text{ mmol/mL}) = 0,2140 \text{ mmol}$. O NaOH necessário para a titulação do HCl que não reagiu na Reação 10-11 foi de $(3,26 \text{ mL})(0,0198 \text{ mmol/mL}) = 0,0645 \text{ mmol}$. A diferença, $0,2140 - 0,0645 = 0,1495 \text{ mmol}$, será igual à quantidade de NH_3 produzida na Reação 10-9 e destilada para o HCl .

Como 1 mmol de nitrogênio na proteína forma 1 mmol de NH_3 , deve haver 0,1495 mmol de nitrogênio na proteína, correspondendo a

$$(0,1495 \text{ mmol}) \left(14,00674 \frac{\text{mg N}}{\text{mmol}} \right) = 2,093 \text{ mg N}$$

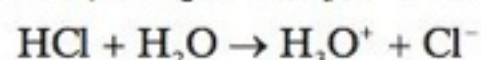
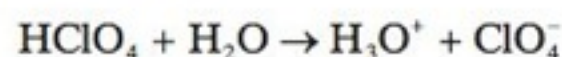
Se a proteína contém 16,2% m/m de N, tem que existir

$$\frac{2,093 \text{ mg N}}{0,162 \text{ mg N/mg de proteína}} = 12,9 \text{ mg de proteína} \Rightarrow \frac{12,9 \text{ mg de proteína}}{0,500 \text{ mL}} = 25,8 \frac{\text{mg de proteína}}{\text{mL}}$$

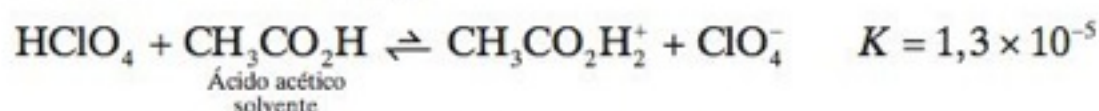
Teste a Você Mesmo Determine a concentração de proteína, em mg/mL, se fossem consumidos 3,00 mL da solução de NaOH . (**Resposta:** 26,7 mg/mL)

10-9 O Efeito Nivelador

O ácido mais forte que pode existir em água é o H_3O^+ , e a base mais forte é OH^- . Se um ácido mais forte que H_3O^+ é dissolvido em água, ele protona a H_2O para produzir H_3O^+ . Se uma base mais forte que o OH^- é dissolvida em água, ela desprotona a H_2O para produzir OH^- . Devido a esse **efeito nivelador**, o HClO_4 e o HCl comportam-se como se tivessem a mesma força ácida; ambos são *nivelados* ao H_3O^+ :



Utilizando ácido acético como solvente, que é menos básico que a H_2O , o HClO_4 e o HCl não são nivelados à mesma força:



As constantes de equilíbrio mostram que o HClO_4 é um ácido mais forte que o HCl em ácido acético como solvente.

A Figura 10-12 mostra uma curva de titulação para uma mistura de cinco ácidos titulados com solução de hidróxido de tetrabutilamônio 0,2 M usando-se metilisobutilcetona como solvente. Esse solvente não é protonado em grande extensão por nenhum dos ácidos. Vemos que o ácido perclórico é um ácido mais forte que o HCl nesse solvente.

Considere agora uma base, como a ureia, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C=O}$ ($K_b = 1,3 \times 10^{-14}$), que seja muito fraca para apresentar um ponto final de titulação bem definido quando titulada com um ácido forte em água.

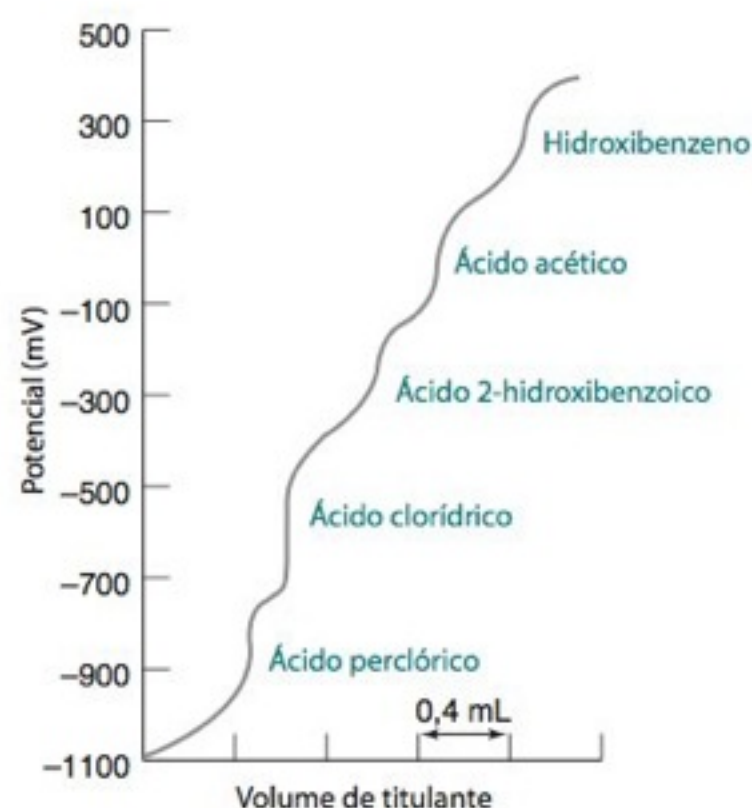


FIGURA 10-12 Titulação de uma mistura de ácidos com hidróxido de tetrabutilamônio usando-se metilisobutilcetona como solvente. Conforme se vê, a ordem da força ácida é $\text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{ácido 2-hidroxibenzoico} > \text{ácido acético} > \text{hidroxibenzeno}$. As medidas foram feitas com um eletrodo de vidro e um eletrodo de platina como referência. Os valores na ordenada são proporcionais ao pH, e o potencial se torna mais positivo à medida que o pH aumenta. [De D. B. Bruss e G. E. A. Wyld, "Methyl Isobutyl Ketone as a Wide-Range Solvent for Titration of Acid Mixtures and Nitrogen Bases", *Anal. Chem.* **1957**, 29, 232.]

Titulação com HClO_4 em H_2O : $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$

A razão pela qual o ponto final não pode ser reconhecido é que a constante de equilíbrio para a reação de titulação não é suficientemente grande. Se for utilizado um ácido mais forte que H_3O^+ , a reação de titulação pode ter uma constante de equilíbrio suficientemente grande, de modo a obter-se um ponto final bem definido. Se a mesma base for dissolvida em ácido acético e titulada com solução de HClO_4 em ácido acético, pode ser observado um ponto final bastante nítido. A reação

Titulação com HClO_4 em $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$: $\text{B} + \text{HClO}_4 \rightleftharpoons \underbrace{\text{BH}^+\text{ClO}_4^-}_{\text{Um par iônico}}$

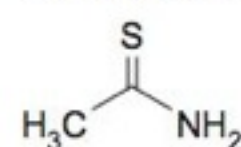
poderá ter uma constante de equilíbrio grande, porque o HClO_4 é um ácido muito mais forte que o H_3O^+ . (O produto nessa reação é descrito como um par iônico, pois, como a constante dielétrica do ácido acético é muito pequena, a separação entre os íons não é suficientemente grande para que eles possam ser considerados como íons livres.) Muitas titulações que não podem ser feitas em água são perfeitamente factíveis em solventes não aquosos.²⁷

Na *eletroforese* (Capítulo 25), os íons são separados por suas diferentes mobilidades em um campo elétrico. Os compostos mostrados na margem ao lado são bases tão fracas que não podem ser protonadas em solução aquosa e, portanto, não podem ser convertidas em espécies carregadas para eletroforese em meio aquoso. Entretanto, em acetonitrila anidra como solvente, elas são protonadas pelo HClO_4 em anidrido acético e podem ser separadas na forma de cátions.²⁸

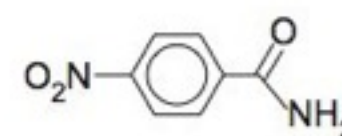
Uma base que seja muito fraca para ser titulada por H_3O^+ pode ser titulada por HClO_4 , utilizando-se o ácido acético como solvente.

A constante dielétrica é discutida no Problema 7-13.

Compostos que podem ser protonados em acetonitrila pelo ácido perclórico mais ácido acético, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{ClO}_4^-$:



Tioacetamida



4-Nitrobenzamida

O experimento 10, "Ajustando uma Curva de Titulação com Excel", no site da editora LTC, utiliza equações desenvolvidas nesta seção.

10-10 Cálculo de Curvas de Titulação por Meio de Planilhas Eletrônicas

O estudo deste capítulo é essencial para compreendermos os fenômenos químicos presentes nas titulações. Entretanto, as aproximações que usamos até agora têm valor limitado quando as concentrações são muito diluídas, ou as constantes de equilíbrio não são muito grandes, ou os valores de K_a são muito próximos entre si, como os de uma proteína. Nesta seção desenvolvemos equações para lidar com titulações de uma maneira geral, mediante o uso de planilhas eletrônicas.²⁹

Titulação de um Ácido Fraco com uma Base Forte

Considere a titulação de um volume V_a do ácido HA (concentração inicial C_a) com um volume V_b de NaOH de concentração C_b . O balanço de carga para essa solução é

Balanço de carga: $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$

e a concentração de Na^+ é exatamente

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$

porque diluímos $C_b V_b$ moles de NaOH a um volume total de $V_a + V_b$. Da mesma maneira, a concentração formal do ácido fraco é

$$F_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

porque diluímos $C_a V_a$ moles de HA para um volume total de $V_a + V_b$.

Agora vamos usar as equações de composição fracionária da Seção 9-5. A concentração de A^- pode ser escrita em termos de α_{A^-} , definida na Equação 9-18:

$$[\text{A}^-] = \alpha_{\text{A}^-} \cdot F_{\text{HA}} = \frac{\alpha_{\text{A}^-} \cdot C_a V_a}{V_a + V_b} \quad (10-12)$$

α_{A^-} = fração do ácido na forma A^- :

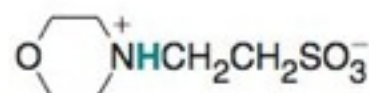
$$\alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{F_{\text{HA}}}$$

em que $\alpha_{\text{A}^-} = K_a / ([\text{H}^+] + K_a)$, sendo K_a a constante de dissociação ácida do HA. Substituindo $[\text{Na}^+]$ e $[\text{A}^-]$ no balanço de carga, temos

$$[\text{H}^+] + \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} = \frac{\alpha_{\text{A}^-} \cdot C_a V_a}{V_a + V_b} + [\text{OH}^-]$$

$\phi = C_b V_b / C_a V_a$ é a fração da titulação em relação ao ponto de equivalência:

ϕ	Volume de base
0,5	$V_b = \frac{1}{2} V_e$
1	$V_b = V_e$
2	$V_b = 2V_e$



Ácido 2-(N-morfolino)etanossulfônico

MES, $pK_a = 6,27$

que pode ser reescrita na forma

Fração da titulação para um ácido fraco por uma base forte:

$$\phi = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{\alpha_{A^-} - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}} \quad (10-13)$$

Finalmente, obtemos a Equação 10-13. Esta equação é muito útil, pois relaciona o volume de titulante (V_b) ao pH e a um grupo de constantes. A grandeza ϕ , que é o quociente $C_b V_b / C_a V_a$, é a fração da titulação em relação ao ponto de equivalência, V_e . Quando $\phi = 1$, o volume da base adicionado, V_b , é igual a V_e . A Equação 10-13 funciona de maneira inversa ao procedimento que estamos acostumados a adotar, pois é necessário substituir o valor do pH na equação (à direita) para obter o volume (à esquerda). *Repetindo: Substituímos um valor de concentração de H^+ e obtemos o volume de titulante que produz essa concentração.*

Vamos montar uma planilha eletrônica para usar a Equação 10-13 e calcular a curva de titulação de 50,00 mL de uma solução do ácido fraco MES 0,020 00 M com uma solução de NaOH 0,100 0 M, mostrada na Figura 10-2 e na Tabela 10-2. O volume de equivalência é $V_e = 10,00$ mL. Usamos as grandezas na Equação 10-13 da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} C_b &= 0,1 \text{ M} & [H^+] &= 10^{-pH} \\ C_a &= 0,02 \text{ M} & [OH^-] &= K_w/[H^+] \\ V_a &= 50 \text{ mL} \\ K_a &= 5,37 \times 10^{-7} & \alpha_{A^-} &= \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \\ K_w &= 10^{-14} \\ \text{o pH é a entrada} & & V_b = \frac{\phi C_a V_a}{C_b} &\text{ é a saída} \end{aligned}$$

A entrada para a planilha eletrônica na Figura 10-13 é o pH na coluna B e o resultado é V_b na coluna G. A partir do pH, os valores de $[H^+]$, $[OH^-]$ e α_{A^-} são calculados nas colunas C, D e E. A Equação 10-13 é usada na coluna F para determinar a fração da titulação, ϕ . A partir desse valor, calculamos o volume de titulante, V_b , na coluna G.

Como sabemos qual o valor de pH que devemos entrar? O método da tentativa e erro nos permite encontrar o pH inicial. Entramos com um valor de pH e observamos se V_b é positivo ou negativo. Após algumas tentativas, chegamos facilmente ao pH em que $V_b = 0$. Na Figura 10-13, vemos que um pH igual a 3,90 é muito baixo, pois ϕ e V são negativos. Procuramos trabalhar com valores de pH de entrada tão próximos quanto forem necessá-

Na Figura 10-13, podemos usar a função Atingir Meta do Excel, descrita na Seção 7-6, para variar o valor do pH na célula B5 até que o valor de V_b na célula G5, seja zero.

Figura 10-13 Planilha eletrônica utilizando a Equação 10-13 para calcular a curva de titulação de 50 mL do ácido fraco MES 0,02 M ($pK_a = 6,27$), titulado com NaOH 0,1 M. Fornecemos um valor de pH como entrada na coluna B, e a planilha nos diz qual o volume de base necessário para produzir esse valor de pH.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Titulação de ácido fraco com base forte						
2							
3	$C_b =$	pH	$[H^+]$	$[OH^-]$	$\alpha(A^-)$	ϕ	V_b (mL)
4	0,1	3,90	1,26E-04	7,94E-11	0,004	-0,002	-0,020
5	$C_a =$	3,99	1,02E-04	9,77E-11	0,005	0,000	0,001
6	0,02	5,00	1,00E-05	1,00E-09	0,051	0,050	0,505
7	$V_a =$	6,00	1,00E-06	1,00E-08	0,349	0,349	3,493
8	50	6,27	5,37E-07	1,86E-08	0,500	0,500	5,000
9	$K_a =$	7,00	1,00E-07	1,00E-07	0,843	0,843	8,430
10	5,37E-07	8,00	1,00E-08	1,00E-06	0,982	0,982	9,818
11	$K_w =$	9,00	1,00E-09	1,00E-05	0,998	0,999	9,987
12	1,E-14	9,25	5,62E-10	1,78E-05	0,999	1,000	10,000
13		10,00	1,00E-10	1,00E-04	1,000	1,006	10,058
14		11,00	1,00E-11	1,00E-03	1,000	1,061	10,606
15		12,00	1,00E-12	1,00E-02	1,000	1,667	16,667
16							
17	$C4 = 10^{-B4}$			$F4 = (E4 - (C4 - D4) / \$A\$6) / (1 + (C4 - D4) / \$A\$4)$			
18	$D4 = \$A\$12 / C4$			$G4 = F4 * \$A\$6 * \$A\$8 / \$A\4			
19	$E4 = \$A\$10 / (C4 + \$A\$10)$						

TABELA 10-5 Equações de titulação para planilhas eletrônicas

CÁLCULO DE ϕ

Titulação de um ácido forte com uma base forte

$$\phi = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{1 - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Titulação de uma base forte com um ácido forte

$$\phi = \frac{C_a V_a}{C_b V_b} = \frac{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

Titulação de um ácido fraco (HA) com uma base fraca (B)

$$\phi = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{\alpha_{A^-} - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{\alpha_{BH^+} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Titulação de H_2A com uma base forte ($\rightarrow \rightarrow A^{2-}$)

$$\phi = \frac{C_a V_a}{C_b V_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + 2\alpha_{BH_2^{2+}} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

Titulação de uma base dibásica B com um ácido forte ($\rightarrow \rightarrow BH_2^{2+}$)

$$\phi = \frac{C_a V_a}{C_b V_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + 2\alpha_{BH_2^{2+}} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

SÍMBOLOS

ϕ = fração da titulação em relação ao primeiro ponto de equivalência

C_a = concentração inicial de ácido

C_b = concentração inicial de base

CÁLCULO DE α

Sistemas monoproticos

$$\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad \alpha_{A^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$\alpha_{BH^+} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{BH^+}} \quad \alpha_B = \frac{K_{BH^+}}{[H^+] + K_{BH^+}}$$

Sistemas dipróticos

$$\alpha_{H_2A} = \alpha_{BH_2^{2+}} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad \alpha_{HA^-} = \alpha_{BH^+} = \frac{[H^+]K_1}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad \alpha_{A^{2-}} = \alpha_B = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

SÍMBOLOS

K_1 e K_2 para o ácido são as constantes de dissociação ácida do H_2A e do HA^- , respectivamente.

K_1 e K_2 para a base referem-se às constantes de dissociação ácida do BH_2^{2+} e do BH^+ , respectivamente. $K_1 = K_w/K_{b2}$; $K_2 = K_w/K_{b1}$.

Sistemas tripróticos

$$\alpha_{H_3A} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_1 + [H^+]K_1K_2 + K_1K_2K_3}$$

$$\alpha_{HA^{3-}} = \frac{[H^+]K_1K_2K_3}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_1 + [H^+]K_1K_2 + K_1K_2K_3}$$

Titulação de ácido fraco (HA) com uma base forte

$$\phi = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{\alpha_{A^-} - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Titulação de uma base fraca (B) com um ácido forte

$$\phi = \frac{C_a V_a}{C_b V_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

Titulação de uma base fraca (B) com um ácido fraco (HA)

$$\phi = \frac{C_a V_a}{C_b V_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{\alpha_{A^-} - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

Titulação de H_3A com uma base forte ($\rightarrow \rightarrow \rightarrow A^{3-}$)

$$\phi = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{\alpha_{H_2A^-} + 2\alpha_{HA^{2-}} + 3\alpha_{A^{3-}} - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Titulação de uma base tribásica B com um ácido forte ($\rightarrow \rightarrow \rightarrow BH_3^{3+}$)

$$\phi = \frac{C_a V_a}{C_b V_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + 2\alpha_{BH_2^{2+}} + 3\alpha_{BH_3^{3+}} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

α = grau de dissociação do ácido ou grau de associação da base

V_a = volume de ácido

V_b = volume de base

SÍMBOLOS

K_a = constante de dissociação ácida de HA

K_{BH^+} = constante de dissociação ácida de BH^+ ($= K_w/K_b$)

rios para termos uma curva de titulação suave. Devido às limitações de espaço, mostramos apenas alguns pontos na Figura 10-13, incluindo o ponto médio ($\text{pH } 6,27 \rightarrow V_b = 5,00 \text{ mL}$) e o ponto final ($\text{pH } 9,25 \rightarrow V_b = 10,00 \text{ mL}$). Essa planilha eletrônica reproduz a Tabela 10-2 sem aproximações, a não ser a de desprezar os coeficientes de atividade. Ela fornece resultados corretos mesmo quando as aproximações usadas na Tabela 10-2 não são satisfatórias.

Titulação de um Ácido Fraco com uma Base Fraca

Consideremos agora a titulação de $V_a \text{ mL}$ do ácido HA (concentração inicial C_a) com $V_b \text{ mL}$ de uma base B cuja concentração é C_b . Considere que a constante de dissociação ácida de HA seja K_a e a constante de dissociação ácida do BH^+ seja K_{BH^+} . O balanço de carga é

$$\text{Balanço de carga:} \quad [\text{H}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

Como antes, podemos dizer que $[\text{A}^-] = \alpha_{\text{A}^-} \cdot F_{\text{HA}}$, quando $\alpha_{\text{A}^-} = K_a / ([\text{H}^+] + K_a)$ e $F_{\text{HA}} = C_a V_a / (V_a + V_b)$.

Podemos escrever uma expressão análoga para $[\text{BH}^+]$, um ácido fraco monoprótico. Se o ácido for HA, usaremos a Equação 9-17 para obter

$$[\text{HA}] = \alpha_{\text{HA}} \cdot F_{\text{HA}} \quad \alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

α_{HA} = fração do ácido na forma HA:

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{F_{\text{HA}}}$$

α_{BH^+} = fração do ácido na forma BH^+ :

$$\alpha_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{BH}^+]}{F_{\text{B}}}$$

em que K_a se aplica ao ácido HA. Para o ácido fraco BH^+ , escrevemos

$$[\text{BH}^+] = \alpha_{\text{BH}^+} \cdot F_{\text{B}} \quad \alpha_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{BH}^+}}$$

onde a concentração formal da base é $F_{\text{B}} = C_b V_b / (V_a + V_b)$.

Substituindo $[\text{BH}^+]$ e $[\text{A}^-]$ no balanço de carga, temos

$$[\text{H}^+] + \frac{\alpha_{\text{BH}^+} \cdot C_b V_b}{V_a + V_b} = \frac{\alpha_{\text{A}^-} \cdot C_a V_a}{V_a + V_b} + [\text{OH}^-]$$

que pode ser reescrita para obtermos o seguinte resultado

*Função da titulação
para um ácido fraco
por base fraca:*

$$\phi = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{\alpha_{\text{A}^-} - \frac{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{C_a}}{\alpha_{\text{BH}^+} + \frac{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{C_b}} \quad (10-14)$$

A Equação 10-14 para uma base fraca se assemelha à Equação 10-13 para uma base forte, com a exceção de que α_{BH^+} substitui o valor 1 do denominador.

A Tabela 10-5 apresenta uma série de equações deduzidas escrevendo-se um balanço de carga para a reação da titulação e substituindo-se as composições fracionárias para várias concentrações. Para a titulação do ácido diprótico, H_2A , ϕ é a fração da titulação em relação ao primeiro ponto de equivalência. Quando $\phi = 2$, estamos no segundo ponto de equivalência. Não devemos nos surpreender quando $\phi = 0,5$, $\text{pH} \approx \text{p}K_1$, e quando $\phi = 1,5$, $\text{pH} \approx \text{p}K_2$. Quando $\phi = 1$, temos a forma intermediária HA^- e $\text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$.

Termos Importantes

análise de nitrogênio de Kjeldahl
efeito nivelador

erro do indicador
faixa de transição

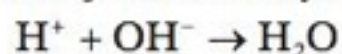
função de acidez de Hammett
gráfico de Gran

indicador

Resumo

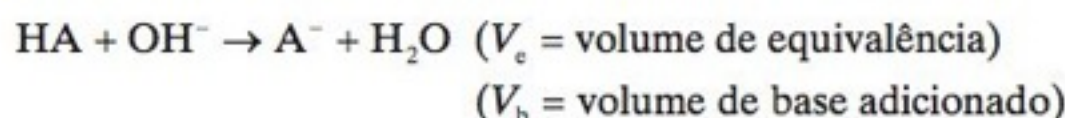
Equações fundamentais usadas para calcular curvas de titulação:

Titulação de ácido forte/base forte



O pH é determinado pela concentração do excesso de H^+ ou OH^- que não reagiu

Ácido fraco titulado com OH^-



$V_b = 0$: pH determinado por K_a ($\text{HA} \xrightleftharpoons{K_a} \text{H}^+ + \text{A}^-$)

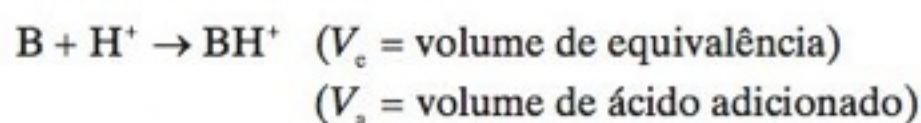
$0 < V_b < V_e$: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$

$\text{pH} = \text{p}K_a$ quando $V_b = \frac{1}{2}V_e$ (desprezando-se as atividades)

Em V_e : o pH é controlado por K_b ($\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_b} \text{HA} + \text{OH}^-$)

Após V_e : o pH é determinado pelo excesso de OH^-

Base fraca titulada com H^+



$V_a = 0$: o pH é determinado por K_b ($\text{B} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_b} \text{BH}^+ + \text{OH}^-$)

$0 < V_a < V_e$: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{BH}^+} + \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}\right)$

$\text{pH} = \text{p}K_{\text{BH}^+}$ quando $V_a = \frac{1}{2}V_e$

Em V_e : o pH é controlado por K_{BH^+} ($\text{BH}^+ \xrightleftharpoons{K_{\text{BH}^+}} \text{B} + \text{H}^+$)

Após V_e : o pH é determinado pelo excesso H^+

H_2A titulado com OH^-



Volumes equivalentes: $V_{e2} = 2V_{e1}$

$V_b = 0$: o pH é determinado por K_1 ($\text{H}_2\text{A} \xrightleftharpoons{K_1} \text{H}^+ + \text{HA}^-$)

$0 < V_b < V_{e1}$: $\text{pH} = \text{p}K_1 + \log\left(\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}\right)$

$\text{pH} = \text{p}K_1$ quando $V_b = \frac{1}{2}V_{e1}$

Em V_{e1} : $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 F' + K_1 K_w}{K_1 + F'}}$

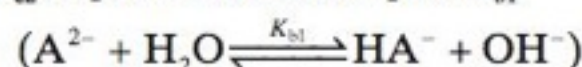
$\Rightarrow \text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$

F' = concentração formal de HA^-

$V_{e1} < V_b < V_{e2}$: $\text{pH} = \text{p}K_2 + \log\left(\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}\right)$

$\text{pH} = \text{p}K_2$ quando $V_b = \frac{3}{2}V_{e1}$

Em V_{e2} : o pH é controlado por K_{b1}



Após V_{e2} : o pH é determinado pelo excesso de OH^-

Comportamento das derivadas nos pontos de equivalência

Primeira derivada: $\Delta\text{pH}/\Delta V$ tem a maior magnitude

Segunda derivada: $\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta V)/\Delta V = 0$

Gráfico de Gran

Representa-se graficamente $V_b \cdot 10^{-\text{pH}}$ contra V_b

Interseção com o eixo x em $x = V_e$; coeficiente angular = $-K_a \gamma_{\text{HA}^-}/\gamma_{\text{A}^{2-}}$

K_a = constante de dissociação do ácido

γ = coeficiente de atividade

Escolhendo um indicador: A faixa de transição de cor deverá ter o pH compatível com V_e . Preferivelmente, a mudança de cor deverá ocorrer inteiramente dentro da região onde se observa a inflexão da curva de titulação.

Análise de nitrogênio de Kjeldahl: Um composto orgânico contendo nitrogênio é digerido em H_2SO_4 fervente na presença de um catalisador. O nitrogênio é convertido em NH_4^+ , que por sua vez é convertido em NH_3 na presença de uma base, sendo destilado para uma solução de HCl padronizada. O excesso de HCl que não reagiu nos informa quanto de nitrogênio estava presente no analito original.

Exercícios

10-A. Calcule o pH, em cada um dos pontos, na titulação de 50,00 mL de uma solução de NaOH 0,010 0 M com uma solução de HCl 0,100 M. Volumes de ácido adicionados: 0,00; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 4,50; 4,90; 4,99; 5,00; 5,01; 5,10; 5,50; 6,00; 8,00 e 10,00 mL. Faça um gráfico do pH contra o volume de HCl adicionado.

10-B. Calcule o pH para a titulação de 50,0 mL de uma solução de ácido fórmico 0,050 0 M com uma solução de KOH 0,050 0 M. Os pontos para o cálculo são $V_b = 0,0$; 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0; 45,0; 48,0; 49,0; 49,5; 50,0; 50,5; 51,0; 52,0; 55,0 e 60,0 mL. Faça um gráfico do pH contra V_b .

10-C. Calcule o pH para a titulação de 100,0 mL de uma solução de cocaína 0,100 M (Seção 8-4, $K_b = 2,6 \times 10^{-6}$) com uma solução de HNO_3 0,200 M. Os pontos para o cálculo são $V_a = 0,0$; 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0; 49,0; 49,9; 50,0; 50,1; 51,0 e 60,0 mL. Faça um gráfico do pH contra V_a .

10-D. Considere a titulação de 50,0 mL de uma solução de ácido malônico 0,050 0 M com uma solução de NaOH 0,100 M. Calcule o pH em cada ponto dado a seguir e esboce a curva de titulação: $V_b = 0,0$; 8,0; 12,5; 19,3; 25,0; 37,5; 50,0 e 56,3 mL.


10-E. Escreva as reações químicas (incluindo as estruturas dos reagentes e produtos) que ocorrem quando o aminoácido histidina é titulado com ácido perclórico. (A histidina é uma molé-

cula sem carga líquida.) Uma solução contendo 25,0 mL de uma solução de histidina 0,050 0 M foi titulada com uma solução de HClO_4 0,050 0 M. Calcule o pH nos seguintes valores de V_a : 0; 4,0; 12,5; 25,0; 26,0 e 50,0 mL.

10-F. Selecione a partir da Tabela 10-3 alguns indicadores que poderão ser utilizados para as titulações nas Figuras 10-1 e 10-2 e para a curva na Figura 10-3 com $\text{p}K_a = 8$. Selecione um indicador diferente para cada titulação e estabeleça que mudança de cor você usará como ponto final.

10-G. Quando 100,0 mL de uma solução de um ácido fraco foram titulados com uma solução de NaOH 0,093 81 M, foram necessários 27,63 mL da solução de NaOH para atingir o ponto de equivalência. O pH no ponto de equivalência foi de 10,99. Qual era o pH quando tinham sido adicionados apenas 19,47 mL da solução de NaOH ?

10-H. Uma solução 0,100 M de um ácido fraco HA foi titulada com uma solução de NaOH 0,100 M. O pH medido quando $V_b = \frac{1}{2}V_e$ foi de 4,62. Usando coeficientes de atividade calcule o $\text{p}K_a$. O tamanho do ânion A^- é de 450 pm.

10-I.  **Determinação do ponto final a partir de medidas de pH.** Os pontos nas vizinhanças do segundo ponto final aparente na Figura 10-6 estão listados na tabela a seguir.

V_b (μL)	pH	V_b (μL)	pH
107,0	6,921	117,0	7,878
110,0	7,117	118,0	8,090
113,0	7,359	119,0	8,343
114,0	7,457	120,0	8,591
115,0	7,569	121,0	8,794
116,0	7,705	122,0	8,952

(a) Construa uma planilha ou uma tabela análoga à Figura 10-6 mostrando as derivadas primeira e segunda. Plote ambas as derivadas em relação a V_b e localize o ponto final em cada gráfico.

(b) Prepare um gráfico de Gran análogo ao da Figura 10-8. Utilize o método de mínimos quadrados para encontrar a melhor reta e determine o ponto final. Você terá que utilizar seu senso crítico para escolher quais os pontos que pertencem à “reta”.

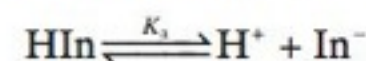
10-J. Erro do indicador. Considere a titulação na Figura 10-2, na qual o pH no ponto de equivalência na Tabela 10-2 é 9,25 em um volume de 10,00 mL.

(a) Suponha que você utilize a transição de amarelo para azul do indicador azul de timol para encontrar o ponto final. De acordo com a Tabela 10-3, o último vestígio de verde desaparece próximo

ao pH 9,6. Que volume de base é necessário para atingir o pH 9,6? A diferença entre esse volume e 10 mL é o erro do indicador.

(b) Se você utilizar o vermelho de cresol, com uma mudança de cor em pH 8,8, qual será o erro do indicador?

10-K. Espectrofotometria com indicadores.* Indicadores ácido-base são por si só ácidos ou bases. Considere um indicador, HIn, que se dissocia de acordo com a equação



A absorvância molar, ϵ , é $2\,080\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ para HIn e $14\,200\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ para In^- , no comprimento de onda de 440 nm.

(a) Escreva uma expressão para a absorvância de uma solução contendo HIn na concentração de $[\text{HIn}]$ e In^- na concentração de $[\text{In}^-]$. Admita que o comprimento da célula (o caminho óptico) é de 1,00 cm. A absorvância total é a soma das absorvâncias de todos os componentes.

(b) Uma solução contendo o indicador na concentração formal de $1,84 \times 10^{-4}\text{ M}$ teve o seu pH ajustado em 6,23, e exibe uma absorvância de 0,868 a 440 nm. Calcule o pK_a para esse indicador.

*Este problema é baseado na lei de Beer, Seção 17-2.

Problemas

Titulação de uma Base Forte com um Ácido Forte

10-1. Estabeleça a distinção entre os termos *ponto final* e *ponto de equivalência*.

10-2. Considere a titulação de 100,0 mL de uma solução de NaOH 0,100 M com uma solução de HBr 1,00 M. Determine o pH nos volumes de ácido adicionados que são dados a seguir, e faça um gráfico do pH contra V_a : $V_a = 0; 1; 5; 9; 9,9; 10; 10,1$ e 12 mL.

10-3. Por que uma curva de titulação ácido-base (pH contra mililitros de titulante) possui uma mudança abrupta no ponto de equivalência?

Titulação de Ácido Fraco com Base Forte

10-4. Esboce a aparência geral da curva da titulação de um ácido fraco com uma base forte. Explique (em palavras) qual o mecanismo químico que controla a variação do pH em cada uma das quatro regiões distintas da curva.

10-5. Por que não é prático titular um ácido, ou uma base, que seja muito fraco ou muito diluído?

10-6. Um ácido fraco HA ($pK_a = 5,00$) foi titulado com uma solução de KOH 1,00 M. A solução do ácido tinha um volume de 100,0 mL e uma molaridade de 0,100 M. Determine o pH para os volumes adicionados de base que são dados a seguir e faça um gráfico de pH contra V_b : $V_b = 0; 1; 5; 9; 9,9; 10; 10,1$ e 12 mL.

10-7. Considere a titulação do ácido fraco HA com NaOH. Em que fração do V_e teremos $\text{pH} = pK_a - 1$? Em que fração do V_e teremos $\text{pH} = pK_a + 1$? Utilize esses dois pontos, mais $V_b = 0$, $\frac{1}{2}V_e$, V_e e $1,2V_e$, para esboçar a curva de titulação para a reação de 100 mL de uma solução de brometo de anilínio 0,100 M (“aminobenzeno·HBr”) com uma solução de NaOH 0,100 M.

10-8. Qual é o pH no ponto de equivalência quando uma solução de ácido hidroxiaçético 0,100 M é titulada com uma solução de KOH 0,050 0 M?

10-9. Encontre a constante de equilíbrio para a reação do MES (Tabela 8-2) com NaOH.

10-10. Quando 22,63 mL de uma solução aquosa de NaOH são adicionados a 41,37 mL de água contendo 1,214 g de ácido cicloexilaminoetanossulfônico (MF 207,29, estrutura na Tabela 8-2), o pH resultante é de 9,24. Calcule a molaridade da solução de NaOH.

10-11. Use coeficientes de atividade para calcular o pH após a titulação de 10,0 mL de uma solução de brometo de trimetilamônio 0,100 M com 4,0 mL de uma solução de NaOH 0,100 M.

Titulação de Base Fraca com Ácido Forte

10-12. Esboce o aspecto geral da curva para a titulação de uma base fraca com um ácido forte. Explique (em palavras) quais os aspectos químicos que controlam a variação de pH em cada uma das quatro regiões distintas da curva.

10-13. Por que o pH do ponto de equivalência é necessariamente abaixo de 7 quando uma base fraca é titulada com um ácido forte?

10-14. Uma alíquota de 100,0 mL de uma solução 0,100 M de uma base fraca B ($pK_b = 5,00$) foi titulada com uma solução de HClO_4 1,00 M. Determine o pH nos volumes de ácido adicionados que são vistos a seguir e faça um gráfico do pH contra V_a : $V_a = 0; 1; 5; 9; 9,9; 10; 10,1$ e 12 mL.

10-15. Em que ponto na titulação de uma base fraca com um ácido forte a capacidade máxima de tamponamento é atingida? Esse é o ponto em que uma dada pequena adição de ácido causa uma variação mínima no pH.

10-16. Qual é a constante de equilíbrio para a reação entre benzilamina e HCl?

10-17. Uma solução contendo 50,0 mL de benzilamina 0,031 9 M foi titulada com uma solução de HCl 0,050 0 M. Calcule o pH nos seguintes volumes de ácido adicionado: $V_a = 0$; 12,0; $\frac{1}{2}V_e$; 30,0; V_e e 35,0 mL.

10-18. Calcule o pH de uma solução preparada pela mistura de 50,00 mL de uma solução de NaCN 0,100 M com:

(a) 4,20 mL de uma solução de HClO_4 0,438 M

(b) 11,82 mL de uma solução de HClO_4 0,438 M

(c) Qual é o pH no ponto de equivalência com uma solução de HClO_4 0,438 M?

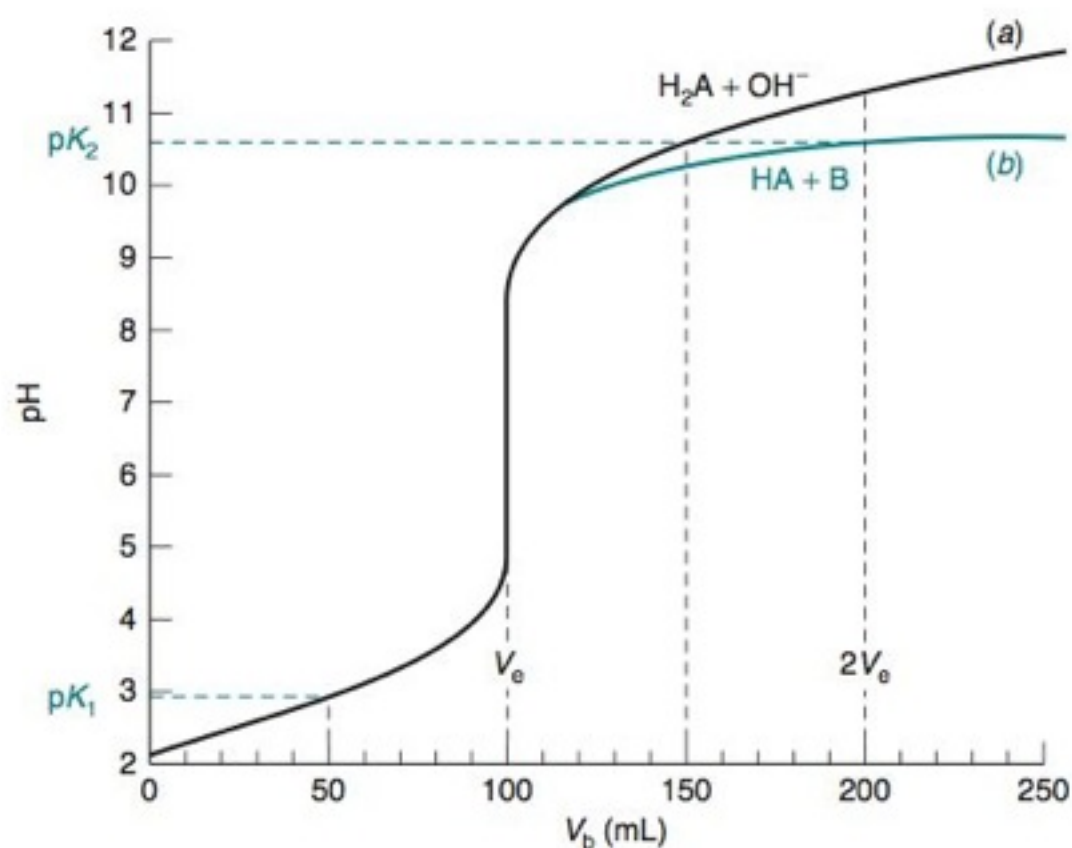
Titulações em Sistemas Dipróticos

10-19. Esboce o aspecto geral da curva para a titulação de um ácido diprótico fraco com NaOH. Explique (com palavras) quais os aspectos químicos que controlam a variação do pH em cada região distinta da curva.

10-20. A página inicial deste capítulo mostra a curva de titulação para uma enzima. A molécula está carregada positivamente, negativamente ou está neutra em seu ponto isoônico? Explique como se pode obter essa informação.

10-21. A base Na^+A^- , cujo ânion é dibásico, foi titulada com HCl, obtendo-se a curva *b* na Figura 10-4. O ponto H, o primeiro ponto de equivalência, é o ponto isoelétrico ou o ponto isoônico?

10-22. A figura a seguir faz uma comparação entre a titulação de um ácido fraco monoprótico com uma base fraca monoprótica e a titulação de um ácido diprótico com uma base forte.



(a) Titulação de 100 mL de uma solução de H_2A 0,050 M ($\text{pK}_1 = 2,86$, $\text{pK}_2 = 10,64$) com uma solução de NaOH 0,050 M. (b) Titulação de 100 mL de uma solução do ácido fraco HA (0,050 M, $\text{pK}_a = 2,86$) com uma solução da base fraca B (0,050 M, $\text{pK}_b = 3,36$).

(a) Escreva a reação entre o ácido fraco e a base fraca e mostre que a constante de equilíbrio é $10^{7,78}$. Esse valor grande significa que a reação está “completa” após cada adição de reagente.

(b) Por que o pK_2 intercepta a curva superior em $\frac{3}{2}V_e$ e a curva inferior em $2V_e$? Na curva inferior, “ pK_2 ” é pK_a para o ácido BH^+ .

10-23. O composto dibásico B ($\text{pK}_{b1} = 4,00$, $\text{pK}_{b2} = 8,00$) foi titulado com uma solução de HCl 1,00 M. A solução inicial de B

tinha a concentração igual a 0,100 M e um volume de 100,0 mL. Determine o pH nos volumes de ácido adicionado que são dados a seguir e faça um gráfico do pH contra V_a : $V_a = 0$; 1; 5; 9; 10; 11; 15; 19; 20 e 22 mL.

10-24. Uma alíquota de 100,0 mL de uma solução do ácido diprótico H_2A 0,100 M ($\text{pK}_1 = 4,00$, $\text{pK}_2 = 8,00$) foi titulada com uma solução de NaOH 1,00 M. Determine o pH nos volumes de base adicionados que são vistos a seguir e faça um gráfico do pH contra V_b : $V_b = 0$; 1; 5; 9; 10; 11; 15; 19; 20 e 22 mL.

10-25. Calcule o pH em intervalos de 10,0 mL (de 0 a 100 mL) na titulação de 40,0 mL de uma solução de piperazina 0,100 M com uma solução de HCl 0,100 M. Faça um gráfico do pH contra V_a .

10-26. Calcule o pH quando 25,0 mL de uma solução de 2-aminofenol 0,020 0 M são titulados com 10,9 mL de uma solução de HClO_4 0,015 0 M.

10-27. Considere a titulação de 50,0 mL de uma solução de glicinato de sódio 0,100 M ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$) com uma solução de HCl 0,100 M.

(a) Calcule o pH no segundo ponto de equivalência.

(b) Mostre que nosso método aproximado de cálculo fornece valores incorretos (fisicamente não razoáveis) de pH em $V_a = 90,0$ e $V_a = 101,0$ mL.

10-28. Uma solução contendo ácido glutâmico 0,100 M (uma molécula sem carga líquida) foi titulada com uma solução de RbOH 0,025 0 M.

(a) Trace as estruturas dos reagentes e dos produtos.

(b) Calcule o pH no primeiro ponto de equivalência.

10-29. Determine o pH da solução quando uma solução de tirosina 0,010 0 M é titulada até o ponto de equivalência com uma solução de HClO_4 0,004 00 M.

10-30. Esse problema envolve o aminoácido cisteína, que abreviaremos como H_2C .

(a) Uma solução 0,030 0 M foi preparada pela dissolução de cisteína dipotássica, K_2C , em água. Então 40,0 mL dessa solução foram titulados com uma solução de HClO_4 0,060 0 M. Calcule o pH no primeiro ponto de equivalência.

(b) Calcule o quociente $[\text{C}^{2-}]/[\text{HC}^-]$ em uma solução de brometo de cisteíneo 0,050 0 M (o sal é $\text{H}_3\text{C}^+\text{BR}^-$).

10-31. Quantos gramas de oxalato dipotássico (MF 166,22) devem ser adicionados a 20,0 mL de uma solução de HClO_4 0,800 M para dar um pH de 4,40 quando a solução é diluída a 500 mL?

10-32. Quando 5,00 mL de uma solução de NaOH 0,103 2 M são adicionados a 0,112 3 g de alanina (MF 89,093), em 100,0 mL de uma solução de KNO_3 0,10 M, o pH medido é de 9,57. Usando coeficientes de atividade, calcule o pK_2 para a alanina. Considere a força iônica da solução como sendo de 0,10 M e cada forma iônica da alanina como possuindo um coeficiente de atividade de 0,77.

Determinação do Ponto Final com um Eletrodo de pH

10-33. Para que se usa um gráfico de Gran?

10-34. Os dados da titulação de 100,00 mL de uma solução de um ácido fraco por uma solução de NaOH são dados a seguir. Determine o ponto final preparando um gráfico de Gran, usando os últimos 10% do volume anterior ao V_e .

mL de NaOH	pH	mL de NaOH	pH	mL de NaOH	pH
0,00	4,14	20,75	6,09	22,70	6,70
1,31	4,30	21,01	6,14	22,76	6,74
2,34	4,44	21,10	6,15	22,80	6,78
3,91	4,61	21,13	6,16	22,85	6,82
5,93	4,79	21,20	6,17	22,91	6,86
7,90	4,95	21,30	6,19	22,97	6,92
11,35	5,19	21,41	6,22	23,01	6,98
13,46	5,35	21,51	6,25	23,11	7,11
15,50	5,50	21,61	6,27	23,17	7,20
16,92	5,63	21,77	6,32	23,21	7,30
18,00	5,71	21,93	6,37	23,30	7,49
18,35	5,77	22,10	6,42	23,32	7,74
18,95	5,82	22,27	6,48	23,40	8,30
19,43	5,89	22,37	6,53	23,46	9,21
19,93	5,95	22,48	6,58	23,55	9,86
20,48	6,04	22,57	6,63		

10-35. Prepare um gráfico de derivada segunda para determinar o ponto final a partir dos dados de titulação que são vistos a seguir.

mL de NaOH	pH	mL de NaOH	pH	mL de NaOH	pH
10,679	7,643	10,725	6,222	10,750	4,444
10,696	7,447	10,729	5,402	10,765	4,227
10,713	7,091	10,733	4,993		
10,721	6,700	10,738	4,761		

Determinação do Ponto Final por Meio de Indicadores

10-36. Explique a origem da regra prática que diz que a mudança de cor de um indicador ocorre em $pK_{\text{HIn}} \pm 1$.

10-37. Por que em uma titulação considera-se que a escolha correta de um indicador é feita quando ele muda de cor próximo ao ponto de equivalência?

10-38. O pH de vesículas microscópicas, compartimentos existentes dentro de células vivas, pode ser estimado pela infusão de um indicador (HIn) dentro dos compartimentos e pela medida espectrofotométrica do quociente $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ correspondente. Explique como esse procedimento permite determinar o pH.

10-39. Escreva a fórmula de um composto com um pK_a negativo.

10-40. Considere a titulação na Figura 10-2, para a qual o pH no ponto de equivalência é calculado como sendo 9,25. Se o azul de timol é usado como indicador, que cor será observada durante a maior parte da titulação antes do ponto de equivalência? E no ponto de equivalência? E após o ponto de equivalência?

10-41. Que cor você espera observar para o indicador púrpura de cresol (Tabela 10-3) nos seguintes valores de pH? (a) 1,0; (b) 2,0; (c) 3,0.

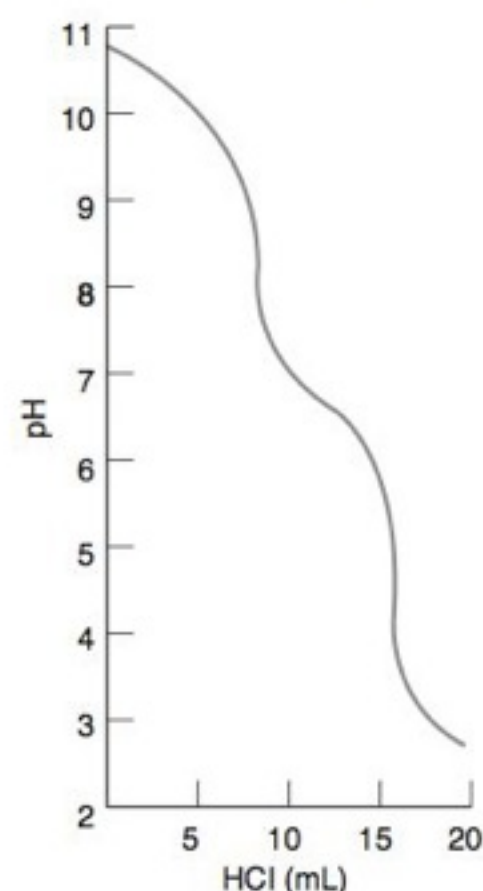
10-42. O vermelho de cresol possui duas faixas de transição, que podem ser vistas na Tabela 10-3. Que cor você espera que ele tenha nos seguintes valores de pH? (a) 0; (b) 1; (c) 6; (d) 9.

10-43. O indicador verde de bromocresol, com uma faixa de viragem entre pH 3,8 e 5,4, sempre pode ser usado na titulação de um ácido fraco com uma base forte?

10-44. (a) Qual é o pH no ponto de equivalência quando uma solução de NaF 0,030 0 M é titulada com uma solução de HClO_4 0,060 0 M?

(b) Por que provavelmente não podemos utilizar um indicador para indicar o ponto final dessa titulação?

10-45. Uma curva de titulação para uma solução de NaCO_3 titulado com uma solução de HCl é mostrada a seguir. Suponha que *tanto* a fenolftaleína *quanto* o verde de bromocresol estejam presentes na solução da titulação. Estabeleça que cores você espera observar após os seguintes volumes adicionados de HCl: (a) 2 mL; (b) 10 mL; (c) 19 mL.



10-46. Na determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl, o produto final é uma solução do íon NH_4^+ em HCl. É necessário titular o HCl sem titular o íon NH_4^+ ?

(a) Calcule o pH de uma solução de NH_4Cl 0,010 M.

(b) Selecione um indicador que permita titular o HCl, sem titular o NH_4^+ .

10-47. Uma amostra de 10,231 g de um produto de limpeza para vidros contendo amônia foi diluída com 39,466 g de água. Então, 4,373 g dessa solução foram titulados com 14,22 mL de uma solução de HCl 0,106 3 M para atingir o ponto final, usando-se o verde de bromocresol como indicador. Determine a porcentagem em massa de NH_3 (MF 17,031) no produto de limpeza.

10-48. Um procedimento para determinar a alcalinidade (Boxe 10-1) da água de piscina consiste em titular um certo volume dessa água com um certo número de gotas de solução de H_2SO_4 padrão para atingir o ponto final utilizando verde de bromocresol como indicador.³⁰ Explique o que é determinado nessa titulação e porque o verde de bromocresol foi o indicador escolhido.

Notas Práticas, Análise de Kjeldahl e o Efeito Nivelador

10-49. Dê a fórmula e o nome de um padrão primário usado para padronizar (a) HCl e (b) NaOH.

10-50. O que é mais exato: usar um padrão primário com um equivalente-massa alto (a massa necessária para fornecer ou consumir 1 mol de H^+) ou um com um equivalente-massa baixo?

10-51. Explique por que se usa o hidrogenoftalato de potássio para padronizar uma solução de NaOH.

10-52. Uma solução foi preparada a partir de 1,023 g do padrão primário tris (Tabela 10-4) mais 99,367 g de água. 4,963 g dessa solução foram titulados com 5,262 g de uma solução aquosa de HNO_3 para atingir o ponto final, utilizando-se o vermelho de metila como indicador. Calcule a concentração da solução de HNO_3 (expressa em mol de HNO_3/kg de solução).

10-53. A balança diz que você pesou 1,023 g de tris para padronizar uma solução de HCl . Usando a correção de empuxo da Seção 2-3 e a massa específica da Tabela 10-4, quantos gramas foram realmente pesados? O volume de HCl necessário para reagir com o tris foi 28,37 mL. A correção de empuxo introduz um erro aleatório ou sistemático na molaridade calculada do HCl ? Qual é a magnitude do erro expressa como porcentagem? A molaridade calculada do HCl é maior ou menor que a molaridade real?

10-54. Uma solução foi preparada dissolvendo-se 0,1947 g de HgO (Tabela 10-4) em 20 mL de água contendo 4 g de KBr . Sua titulação com HCl necessitou de 17,98 mL para atingir o ponto final, utilizando-se fenolftaleína como indicador. Calcule a molaridade da solução de HCl .

10-55. Quantos gramas de hidrogenoftalato de potássio devem ser pesados em um frasco para padronizar uma solução de NaOH ~0,05 M se você quer usar ~30 mL da base para a titulação?

10-56. Uma solução aquosa de HCl de ponto de ebulição constante pode ser usada como um padrão primário para titulações ácido-base. Quando uma solução de HCl ~20% m/m (MF 36,461) é destilada, a composição do destilado varia de maneira regular com a pressão barométrica, conforme a tabela a seguir:

P (Torr)	HCl^a (g/100 g de solução)
770	20,196
760	20,220
750	20,244
740	20,268
730	20,292

a. A composição do destilado é de C. W. Foulk e M. Hollingsworth, J. Am. Chem. Soc. 1923, 45, 1223, com valores corrigidos para os valores atuais de massas atômicas.

(a) Faça um gráfico dos dados da tabela para determinar a porcentagem em massa do HCl coletado a 746 torr.

(b) Que massa de destilado (pesado ao ar, usando-se pesos cuja massa específica é igual a 8,0 g/mL) deve ser dissolvida em 1,0000 L para obter uma solução de HCl 0,10000 M? A massa específica do destilado em toda a faixa da tabela é próxima a 1,096 g/mL. Você precisa dessa massa específica para transformar a massa medida no vácuo na massa medida ao ar. Veja a Seção 2-3 para as correções de empuxo.

10-57. (a) Incerteza na massa formal. Em uma titulação gravimétrica de extrema precisão, a incerteza na massa formal do padrão primário pode contribuir para a incerteza do resultado. Reveja a Seção 3-5 e expresse a fórmula massa do hidrogenoftalato de potássio, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$, com sua incerteza apropriada baseada em uma distribuição retangular de incertezas das massas atômicas.

(b) Incerteza sistemática na pureza de um reagente. O fabricante de hidrogenoftalato de potássio diz que a pureza é $1,00000 \pm 0,00005$. Na ausência de mais informações, admitimos que a distribuição da incerteza é retangular. Que incerteza-padrão você utilizaria para a pureza desse reagente?

10-58. O procedimento de Kjeldahl foi utilizado para analisar 256 μL de uma solução contendo 37,9 mg proteína/mL. O NH_3 liberado foi coletado em 5,00 mL de uma solução 0,0336 M de HCl e o ácido remanecente consumiu 6,34 mL de solução 0,010 M de NaOH para titulação completa. Qual a porcentagem em massa de nitrogênio na proteína?

10-59. O que se quer dizer com efeito nivelador?

11-60. Considerando os valores de $\text{p}K_a$, apresentados a seguir,³¹ explique por que soluções diluídas de metóxido de sódio (NaOCH_3) e etóxido de sódio ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) são niveladas à mesma força básica em solução aquosa. Escreva as reações químicas que ocorrem quando essas bases são adicionadas à água.

CH_3OH $\text{p}K_a = 15,54$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{p}K_a = 16,0$

HOH $\text{p}K_a = 15,74$ (para $K_a = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$)

10-61. A base B é muito fraca para ser titulada em solução aquosa.

(a) Que solvente, piridina ou ácido acético, deve ser mais apropriado para a titulação de B com HClO_4 ? Por quê?

(b) Que solvente deve ser mais apropriado para a titulação de um ácido muito fraco com hidróxido de tetrabutilamônio? Por quê?

10-62. Explique por que o amideto de sódio (NaNH_2) e o fenil lítio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$) são nivelados à mesma força básica em solução aquosa. Escreva as reações químicas que ocorrem quando eles são adicionados à água.

10-63. A piridina se protona apenas pela metade em solução aquosa com um tampão fosfato de pH 5,2. Se misturamos 45 mL de tampão fosfato com 55 mL de metanol, o tampão deve ter um pH igual a 3,2 para protonar pela metade a piridina. Explique por quê.

Cálculo de Curvas de Titulação por Meio de Planilhas Eletrônicas

10-64. Deduza a equação seguinte para a titulação de uma solução de hidrogenoftalato de potássio (K^+HP^-) com uma solução de NaOH :

$$\phi = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{\alpha_{\text{HP}^-} + 2\alpha_{\text{P}^{2-}} - 1 - \frac{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{C_a}}{1 + \frac{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{C_b}}$$

10-65. **Efeito do $\text{p}K_a$ na titulação de um ácido fraco com uma base forte.** Utilize a Equação 10-13 para calcular e plotar a família de curvas do lado esquerdo da Figura 10-3. Para um ácido forte, escolha um K_a grande, como, por exemplo, $K_a = 10^2$ ou $\text{p}K_a = -2$.

10-66. **Efeito da concentração na titulação de um ácido fraco com uma base forte.** Use a planilha eletrônica do Problema 10-65 para obter uma família de curvas de titulação para $\text{p}K_a = 6$ com as seguintes combinações de concentrações: **(a)** $C_a = 20$ mM, $C_b = 100$ mM; **(b)** $C_a = 2$ mM, $C_b = 10$ mM; **(c)** $C_a = 0,2$ mM, $C_b = 1$ mM.


10-67. **Efeito do $\text{p}K_b$ na titulação de uma base fraca com um ácido forte.** Utilizando a equação apropriada na Tabela 10-5, prepare uma planilha eletrônica para calcular e plotar uma fa-


mília de curvas análogas à da parte esquerda da Figura 10-3 para a titulação de 50,0 mL de uma solução de B 0,020 0 M ($pK_b = -2,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00$ e $10,00$) com uma solução de HCl 0,100 M. (O valor de $pK_b = -2,00$ representa uma base forte.) Na expressão para α_{BH^+} , $K_{BH^+} = K_w/K_b$.


10-68. Titulação de um ácido fraco com uma base fraca.


(a) Utilize uma planilha eletrônica para preparar uma família de gráficos para a titulação de 50,0 mL de uma solução de HA 0,020 0 M ($pK_a = 4,00$) com uma solução de B 0,100 M ($pK_b = 3,00; 6,00$ e $9,00$).

(b) Escreva as reações ácido-base que ocorrem quando ácido acético e benzoato de sódio (o sal do ácido benzoico) são misturados e determine a constante de equilíbrio para a reação. Determine o pH de uma solução preparada pela mistura de 212 mL de uma solução de ácido acético 0,200 M com 325 mL de uma solução de benzoato de sódio 0,050 0 M.

10-69.  Titulação de um ácido diprótico com uma base forte. Use uma planilha eletrônica para preparar uma família de gráficos para a titulação de 50,0 mL de uma solução de H_2A 0,020 0 M com uma solução de NaOH 0,100 M. Considere os seguintes casos: (a) $pK_1 = 4,00$, $pK_2 = 8,00$; (b) $pK_1 = 4,00$, $pK_2 = 6,00$; (c) $pK_1 = 4,00$, $pK_2 = 5,00$.

10-70.  Titulação da nicotina com um ácido forte. Prepare uma planilha eletrônica para reproduzir a curva inferior na Figura 10-4.

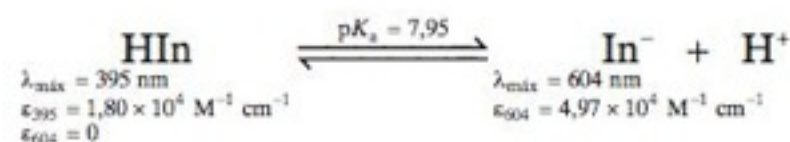
10-71.  Titulação de um ácido triprótico com uma base forte. Prepare uma planilha eletrônica para fazer um gráfico da titulação de 50,0 mL de uma solução de histidina $\cdot 2HCl$ 0,020 0 M com uma solução de NaOH 0,100 M. Trate a histidina $\cdot 2HCl$ com a equação de ácido triprótico na Tabela 10-5.

10-72.  Um sistema tetraprótico. Escreva uma equação para a titulação de uma base tetraabásica com um ácido forte ($B + H^+ \rightarrow \rightarrow \rightarrow BH_4^+$). Você pode fazer isso examinando a Tabe-

la 10-5 ou pode deduzi-la a partir do balanço de carga para a reação da titulação. Utilize uma planilha eletrônica para fazer um gráfico da titulação de 50,0 mL de uma solução de pirofosfato de sódio 0,020 0 M ($Na_4P_2O_7$) com uma solução de $HClO_4$ 0,100 M. O pirofosfato é o ânion do ácido pirofosfórico.

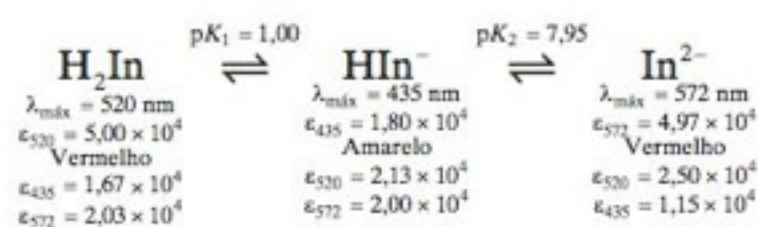
Usando a Lei de Beer com Indicadores*

10-73. As propriedades espectrofotométricas de um determinado indicador são dadas a seguir:



Uma solução com um volume de 20,0 mL contendo o indicador em uma concentração $1,40 \times 10^{-5}$ M mais o ácido benzeno-1,2,3-tricarboxílico 0,050 0 M foi tratada com 20,0 mL de uma solução aquosa de KOH. A solução resultante tem uma absorbância, a 604 nm, de 0,118 em uma célula com 1,00 cm de caminho óptico. Calcule a molaridade da solução de KOH.

10-74. Um certo indicador ácido-base existe em três formas coloridas:



As absorbâncias molares, ϵ , estão expressas em $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Uma solução contendo 10,0 mL do indicador em uma concentração $5,00 \times 10^{-4}$ M foi misturada com 90,0 mL de uma solução de tampão fosfato 0,1 M (pH 7,50). Calcule a absorbância dessa solução a 435 nm em uma célula com 1,00 cm de caminho óptico.

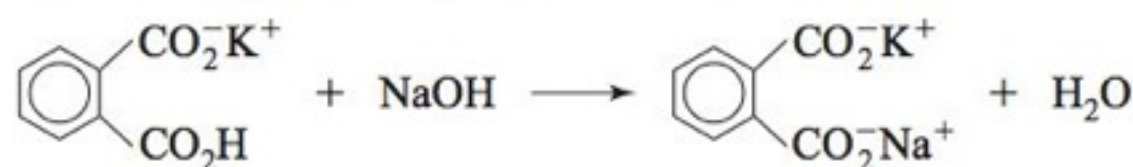
*Estes problemas são baseados na lei de Beer, Seção 17-2.

Procedimento de Referência: Preparação de Padrões de Ácido e de Base

Solução-padrão de NaOH 0,1 M

1. Com a antecedência de 1 dia, prepare uma solução aquosa de NaOH 50% m/m, de modo que algum Na_2CO_3 que se forme possa precipitar durante a noite. (O Na_2CO_3 , que se forma nessas condições, permanece insolúvel em solução.) A solução deve ser armazenada em um frasco de polietileno bem fechado e retirada com o cuidado para não perturbar o material precipitado. A massa específica da solução é próxima de 1,50 g/mL.

2. Seque o hidrogenoftalato de potássio (padrão primário) em estufa a 110°C por 1 h e armazene em um dessecador.



Hidrogenoftalato de potássio (MF 204,221)

3. Ferva 1 L de água por 5 min para expelir o CO_2 . A água deve ser vertida em um frasco de polietileno, que deve ser mantido bem fechado sempre que for possível. Calcule o volume de NaOH 50% m/m (~5,3 mL) necessário para produzir 1 L de NaOH ~0,1 M. Faça a transferência da solução de NaOH

para o frasco de polietileno por meio de uma proveta graduada. Misture bem a solução e espere que essa alcance a temperatura ambiente (de preferência durante a noite).

4. Pese quatro porções de ~0,51 g de hidrogenoftalato de potássio e dissolva cada uma em ~25 mL de água destilada, em um erlenmeyer (ou béquer) de 125 mL. Cada amostra vai consumir ~25 mL de NaOH 0,1 M. Adicione 3 gotas de solução do indicador fenolftaleína (Tabela 10-3) e titule uma das soluções rapidamente para encontrar o ponto final aproximado. A entrada de ar da bureta deve ser fechada com uma tampa ajustada suavemente de modo a minimizar a absorção de CO_2 .

5. Calcule o volume de NaOH necessário para titular cada uma das outras três amostras e titule-as cuidadosamente. Durante cada titulação, incline e gire periodicamente o erlenmeyer, de modo a transferir o líquido nas paredes para a solução. Próximo ao ponto final, libere menos de 1 gota de titulante de cada vez. Para isso, mantenha suspensão, na ponta da bureta, parte de uma gota e encoste a gota na parede do frasco. O líquido adicionado deve ser transferido para o seio da solução inclinando e girando o erlenmeyer. O ponto final corresponde ao primeiro aparecimento de uma coloração rosa, que permanece por 15 s. A cor acaba evanescendo devido ao CO_2 proveniente do ar que entra na solução.

6. Calcule o valor da molaridade média (\bar{x}), seu respectivo desvio-padrão (s) e o desvio-padrão relativo (s/\bar{x}). Se todo o procedimento foi feito com os devidos cuidados, o desvio-padrão relativo deve ser $< 0,2\%$.

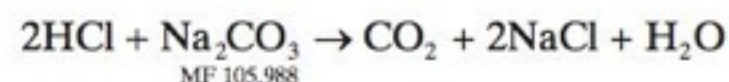
Solução-padrão de HCl 0,1 M

1. A tabela nas guardas ao final deste livro nos informa que 8,2 mL de HCl ~37% m/m devem ser adicionados a 1 L de água para produzir uma solução de HCl ~0,1 M. Prepare essa solução em um frasco de polietileno que possa ser bem fechado, adicionando o HCl concentrado por meio de uma proveta graduada.

2. Seque por 1 h em estufa a 110°C Na_2CO_3 com grau de padrão primário; após o aquecimento, o material deve ser esfriado em um dessecador.

3. Pese quatro amostras contendo Na_2CO_3 suficiente para reagir com ~25 mL de HCl 0,1 M que são transferidos a partir de uma bureta, colocando as amostras em erlenmeyers de 125 mL.

Antes de titular cada amostra, dissolva-a em ~25 mL de água destilada.



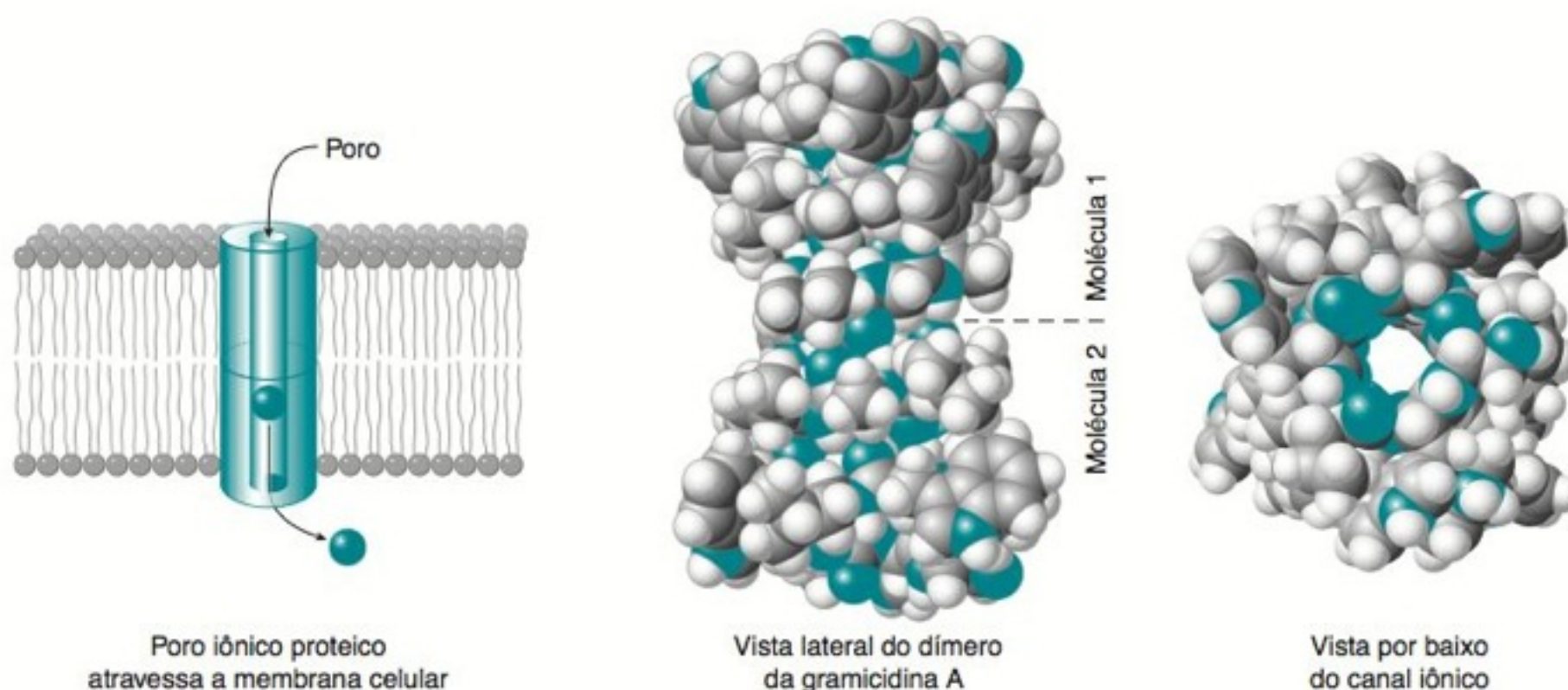
Adicione 3 gotas de solução do indicador verde de bromocresol (Tabela 10-3) e titule uma das amostras rapidamente até a cor verde, determinando-se assim, aproximadamente, o ponto final da titulação.

4. Titule, cuidadosamente, cada uma das outras três amostras, até o ponto em que ocorre a viragem de azul para verde. Ferva a solução de modo a expelir o CO_2 . A solução deve tornar-se novamente azul. Adicione, cuidadosamente, HCl, a partir da bureta, de modo a restabelecer a cor verde na solução.

5. Titule um branco preparado a partir de 3 gotas do indicador e 50 mL de NaCl 0,05 M. Subtraia o valor do volume obtido para o branco dos valores usados para titular o Na_2CO_3 .

6. Calcule para o ácido HCl o valor de sua molaridade, o desvio-padrão e o desvio-padrão relativo.

CANAIS IÔNICOS EM MEMBRANAS CELULARES



À esquerda e ao centro: Duas moléculas de gramicidina A se associam para atravessar uma membrana celular. À direita: Vista axial mostrando o canal iônico. [Estruturas de B. Roux, "Computational Studies of the Gramicidin Channel", *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 366, baseado na ressonância magnética nuclear em estado sólido. Esquema à esquerda de L. Stryer, *Biochemistry*, 4th ed. (New York: W. H. Freeman and Company, 1995).]



A gramicidina A é um antibiótico que mata células tornando suas membranas permeáveis aos íons Na^+ e K^+ . A gramicidina A é constituída de 15 aminoácidos torcidos em forma de uma hélice, com um canal de 0,4 nm de diâmetro no centro. O canal é revestido por grupos amida polares e o lado externo da gramicidina é coberto por hidrocarbonetos apolares (Tabela 9-1). Os grupos *polares* têm regiões positivas e negativas que atraem moléculas das vizinhanças através de forças eletrostáticas. Os grupos *apolares* têm pequenas diferenças de carga e são solúveis na membrana celular apolar.

Os cátions metálicos dissolvem-se na água e são ditos *hidrofílicos* ("gostam da água"). As membranas celulares repelem a água e são descritas como *hidrofóbicas* ("odeiam a água"). A gramicidina A se aloja na membrana celular porque a parte externa da molécula é hidrofóbica. Os íons Na^+ e K^+ passam através de cada poro hidrofílico em uma razão de 10^7 íons/s. O poro é seletivo para cátions monovalentes, repelindo ânions e cátions de carga maior.

Parte do Prêmio Nobel em Química de 2003 foi concedido a Roderick MacKinnon pela elucidação da estrutura dos canais de potássio que permitem a passagem seletiva do K^+ através das membranas de células como as dos nervos.¹ Ao contrário dos canais da gramicidina A, os canais de potássio são seletivos para K^+ em relação ao Na^+ . Os átomos de oxigênio das amidas da cadeia principal da proteína que forma o canal são precisamente espaçados para substituir a água de hidratação do $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6^+$. Há uma pequena troca de energia quando K^+ hidratado libera H_2O e liga-se ao interior do canal. O espaçamento dos oxigênios das amidas é muito grande (0,04 nm maior) para deslocar H_2O do $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$. O Na^+ hidratado permanece do lado de fora do canal, enquanto o K^+ hidratado libera H_2O e liga-se ao interior do canal. O K^+ passa em uma razão de 10^8 íons/s por canal – 100 vezes mais rápido do que o Na^+ .

A denominação EDTA é uma abreviatura prática para o ácido etilenodiaminotetracético, um composto muito usado em análise quantitativa, que forma complexos estáveis com a maioria dos íons metálicos na proporção de 1:1 (metal:EDTA) (Figura 11-1). A principal aplicação prática do EDTA é como agente complexante capaz de se ligar fortemente a íons metálicos, sendo usado em diferentes processos industriais e em vários produtos de uso diário, como detergentes, produtos de limpeza e aditivos que impedem

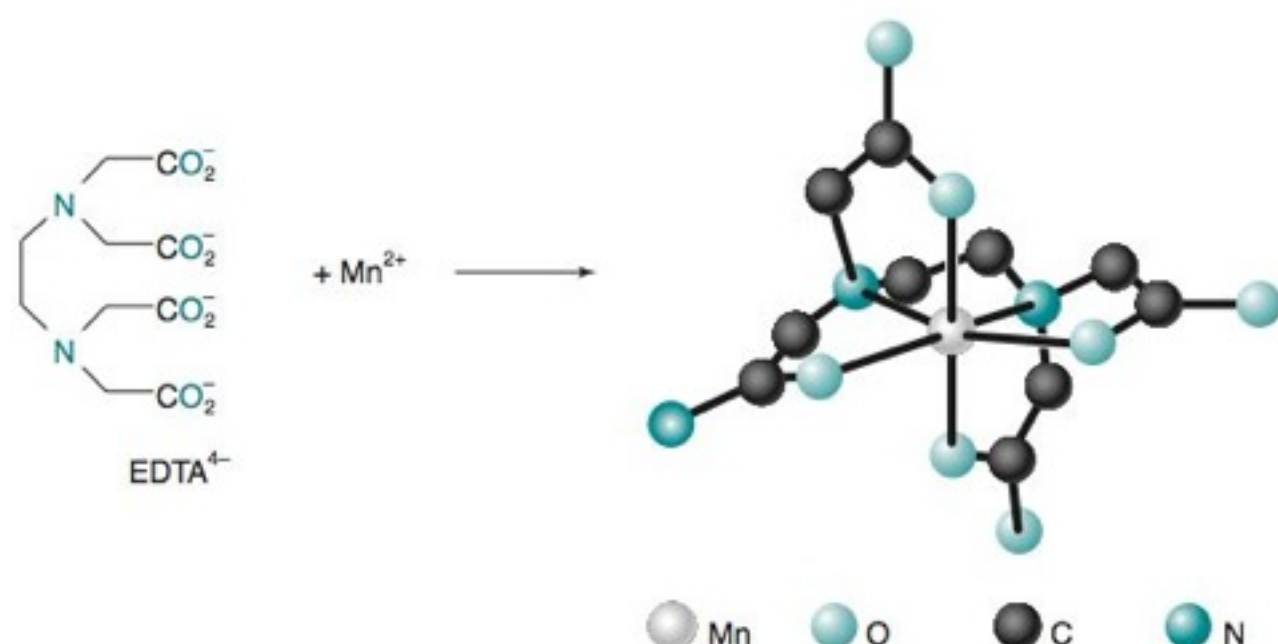


FIGURA 11-1 O EDTA forma complexos estáveis, na proporção de 1:1, com a maioria dos íons metálicos. A complexação se faz através dos quatro átomos de oxigênio e dos dois átomos de nitrogênio. A geometria hexacoordenada do Mn^{3+} -EDTA, encontrada no composto $\text{KMnEDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi determinada por cristalografia de raios X. [J. Stein, J. P. Fackler, Jr., G. J. McClune, J. A. Fee e L. T. Chan, "Reactions of Mn-EDTA and MnCyDTA Complexes with O_2 ", X-Ray Structure of $\text{KMnEDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3511.]

a oxidação de alimentos catalisada por íons metálicos. O EDTA também está se tornando importante para a química ambiental.² Por exemplo, a maior parte do níquel descartado na Baía de San Francisco, EUA, e uma fração significativa do ferro, do chumbo, do cobre e do zinco, são complexos com EDTA que passam livremente pelas estações de tratamento de águas residuárias.

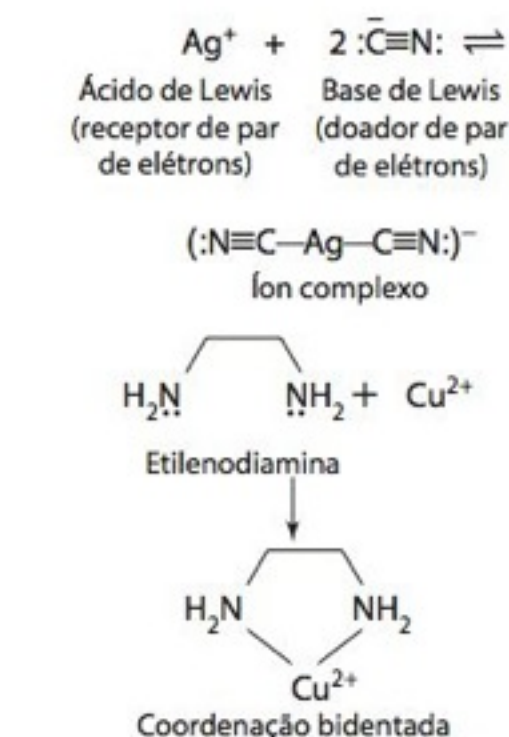
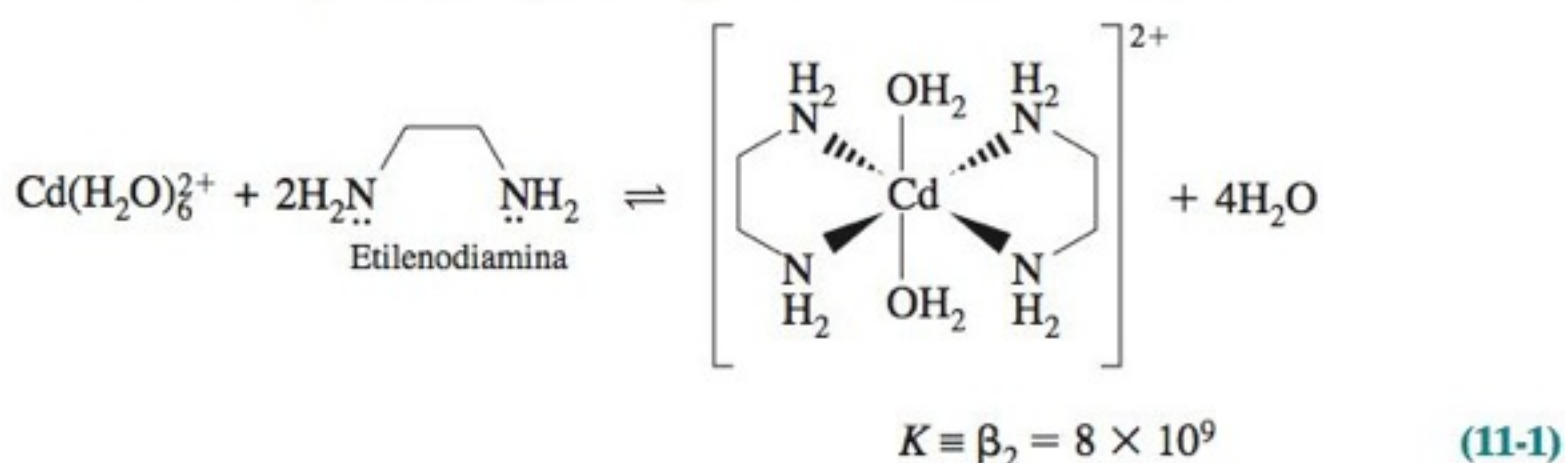
O níquel dissolvido ao sul da Baía de San Francisco, EUA, atinge 110 nM no verão.

11-1 Complexos Metal-Quelato

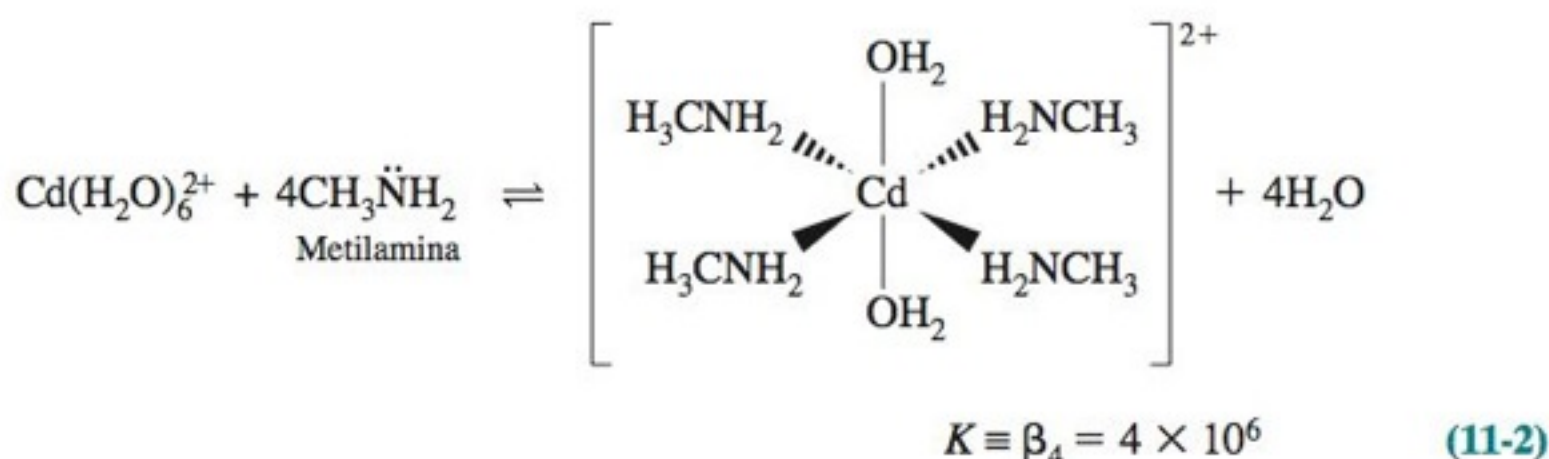
Os íons metálicos são **ácidos de Lewis**, ou seja, substâncias capazes de receber pares de elétrons provenientes das **bases de Lewis**, que são ligantes doadores de elétrons. O íon cianeto (CN^-) é denominado ligante **monodentado**, pois se liga a um íon metálico através de apenas um átomo (o átomo de carbono). A grande maioria dos íons metálicos de transição se liga a seis átomos ligantes. Um **ligante multidentado** ("com muitos dentes"), ou **ligante quelante**,³ é aquele que se liga a um íon metálico através de mais de um átomo ligante.

Um ligante quelante com uma estrutura simples é o 1,2-diaminoetano, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (também chamado de etilenodiamina). Na margem ao lado, vemos como esse ligante pode se combinar com um íon metálico. Dizemos que a etilenodiamina é um ligante **bidentado**, pois ela se liga ao metal através de dois átomos ligantes.

O **efeito quelato** é a capacidade de ligantes multidentados formarem complexos metálicos mais estáveis que os formados por ligantes monodentados^{4,5} que tenham estrutura semelhante. Por exemplo, a reação do $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ com duas moléculas de etilenodiamina é mais favorecida que a sua reação com quatro moléculas de metilamina:



A nomenclatura referente às constantes de formação (K e β) foi discutida no Boxe 6-2.



Embora tenhamos representado isômeros *trans* dos complexos octaédricos (com ligantes H_2O em oposição), podemos ter também a formação de isômeros *cis* (com ligantes H_2O adjacentes entre si).

Em pH 12, na presença de etilenodiamina 2 M e de metilamina 4 M, o quociente $[\text{Cd}(\text{etilenodiamina})_2^{2+}]/[\text{Cd}(\text{etilenodiamina})_4^{2+}]$ é igual a 30.

Um importante ligante **tetradentado** é o trifosfato de adenosina (sigla inglesa, ATP), que se liga a íons metálicos divalentes (como o Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}) através de quatro dos seus seis pontos de coordenação (Figura 11-2). A quinta e sexta posições são ocupadas por moléculas de água. A forma biologicamente ativa do ATP é, normalmente, o complexo de Mg^{2+} .

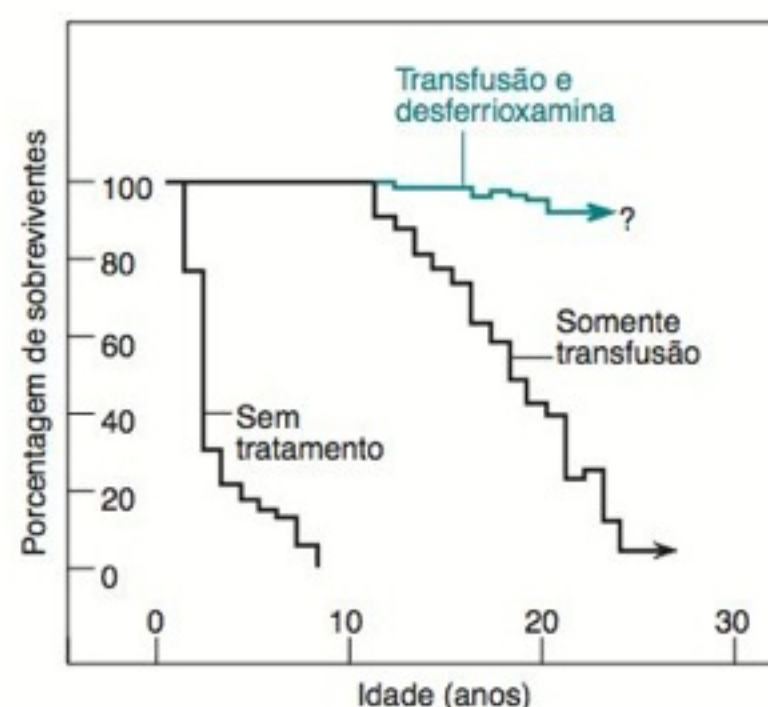
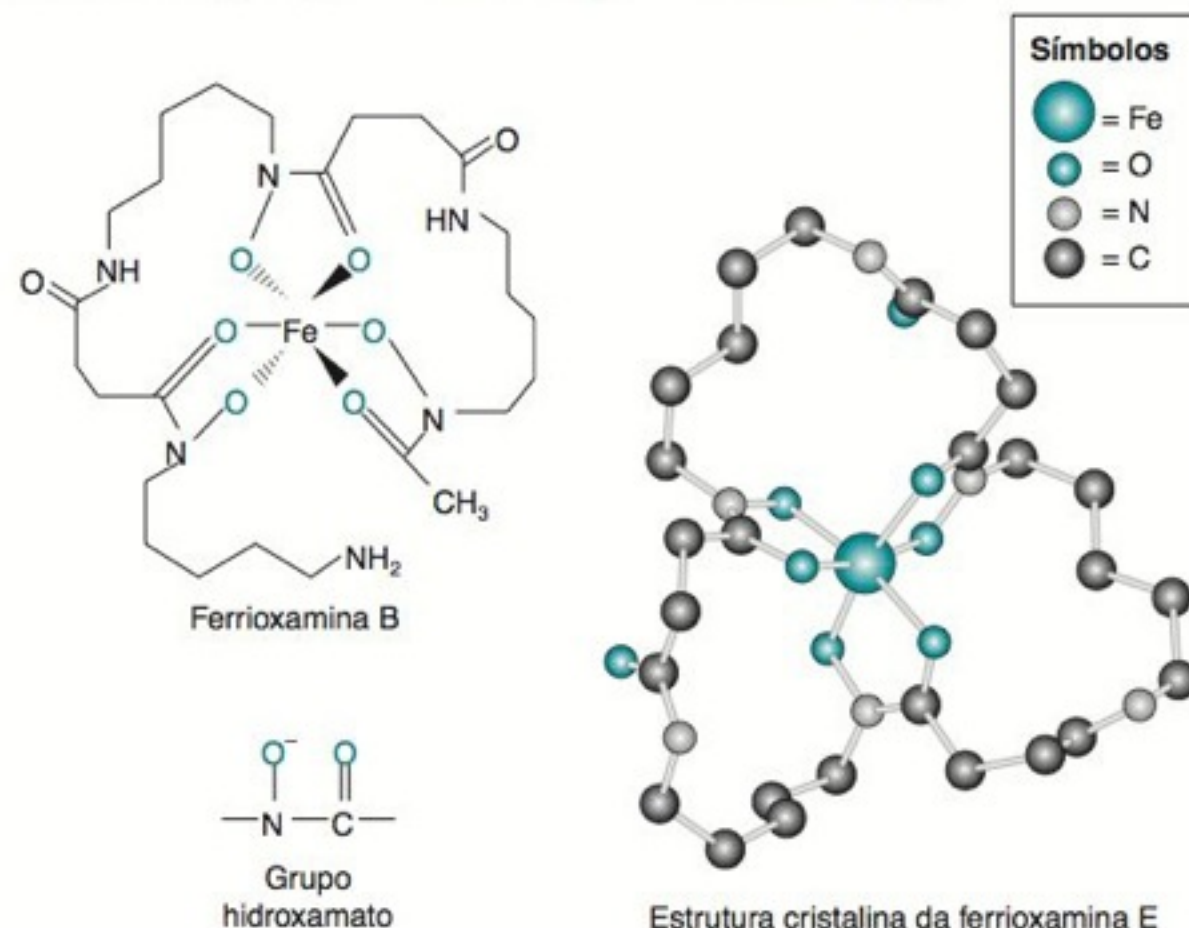
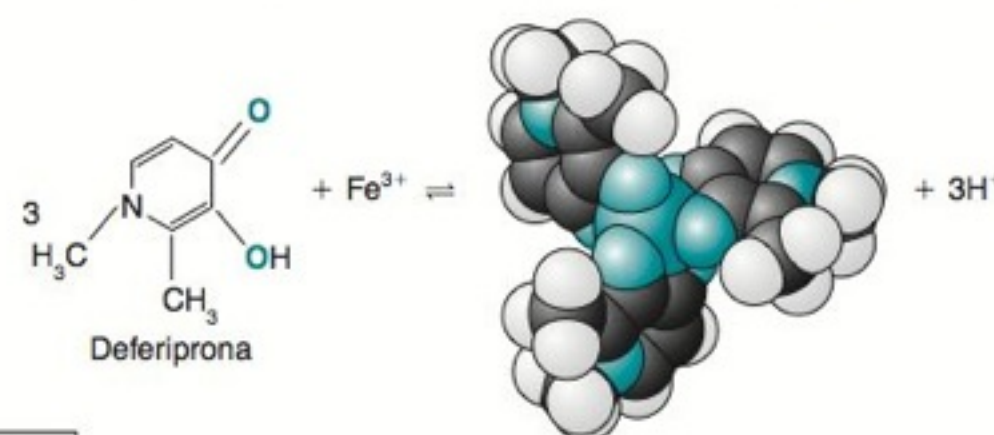
O oxigênio é transportado no sistema circulatório humano pela hemoglobina, uma proteína que contém ferro. A hemoglobina consiste em dois pares de subunidades, designadas α e β . A β -talassemia aguda é uma doença genética na qual as subunidades β da hemoglobina não são sintetizadas em quantidades adequadas pelo organismo. Crianças acometidas por essa doença conseguem sobreviver somente por meio de frequentes transfusões de células sanguíneas vermelhas normais. O problema com esse tratamento é que os pacientes acumulam em seu organismo de 4 a 8 g de ferro por ano provenientes da hemoglobina das células transfundidas. O organismo humano não dispõe de um mecanismo para eliminar essas grandes quantidades de ferro, e muitos pacientes morrem ao final devido aos efeitos tóxicos dessa sobrecarga de ferro.

Para aumentar a excreção de ferro, é utilizada uma terapia intensiva de quelação. O medicamento com maior sucesso é a *desferrioxamina B*, um poderoso quelante para o Fe^{3+} produzido pelo microrganismo *Streptomyces pilosus*.⁶ A constante de formação para o complexo de Fe^{3+} , chamado ferrioxamina B, é $10^{30,6}$. Usada conjuntamente com o ácido ascórbico (vitamina C, um agente redutor que reduz o Fe^{3+} à forma mais solúvel Fe^{2+}), a desferrioxamina consegue retirar vários gramas de ferro por ano de um paciente em estado de sobrecarga. O complexo ferrioxamina é eliminado na urina.

A desferrioxamina reduz a incidência de doenças de coração e de fígado em pacientes com talassemia. Nos pacientes para os quais a desferrioxamina controla efetivamente a sobrecarga de ferro, há uma proporção de 91% de pacientes que conseguem sobreviver sem complicações cardíacas após 15 anos de terapia

por quelação.⁷ Existem efeitos adversos no tratamento com desferrioxamina; por exemplo, altas doses podem causar distúrbios de crescimento em crianças.

A desferrioxamina é um medicamento caro e deve ser administrado continuamente através de infusão subcutânea de cinco a sete noites por semana. Ela não é absorvida pelo intestino. Vários quelantes de ferro potentes foram testados na tentativa de se encontrar um composto ativo que pudesse ser administrado por via oral, mas poucos entraram na prática clínica.⁸ O agente quelante deferiprona, introduzido em 1987 e administrado oralmente, é utilizado em mais de 50 países (mas não está licenciado nos Estados Unidos e no Canadá), com efeitos positivos relatados. O uso combinado da desferrioxamina e da deferiprona aumenta a sobrevida e reduz a incidência de doenças cardíacas em comparação ao tratamento apenas com a desferrioxamina. Outro agente quelante administrado oralmente, chamado deferasirox, foi aprovado para uso nos Estados Unidos em 2005. A busca contínua por novos quelantes indica que não se dispõe ainda de um tratamento inteiramente efetivo. Em longo prazo, os transplantes de medula óssea ou a terapia genética podem curar esta doença.



As estruturas mostram o complexo de ferro ferrioxamina B e a estrutura cristalina de seu composto relacionado, a ferrioxamina E, no qual o quelato apresenta uma estrutura cíclica. O gráfico mostra o sucesso de inúmeras transfusões com terapia de quelação. [Estruturas cristalinas gentilmente cedidas por M. Neu, Los Alamos National Laboratory, baseadas em D. Van der Helm e M. Poling, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 82. Gráfico de P. S. Dobbin e R. C. Hider, "Iron Chelation Therapy", *Chem. Br.* **1990**, 26, 565.]

Os complexos metal-quelante são ubíquos em biologia. Bactérias, tais como *Escherichia coli* e *Salmonella enterica*, presentes em seu intestino excretam um poderoso quelante de ferro chamado enterobactina (Figura 11-3) para capturar o ferro essencial para o crescimento bacteriano. O complexo ferro-enterobactina é reconhecido em sítios específicos da superfície celular da bactéria e transportado para seu interior. O ferro é então liberado dentro da bactéria pela decomposição enzimática do quelato. Para combater a infecção bacteriana, seu sistema imunológico produz uma proteína, chamada siderocalina, para capturar e desativar a enterobactina.⁹ Uma importante aplicação médica dos quelatos é descrita no Boxe 11-1.

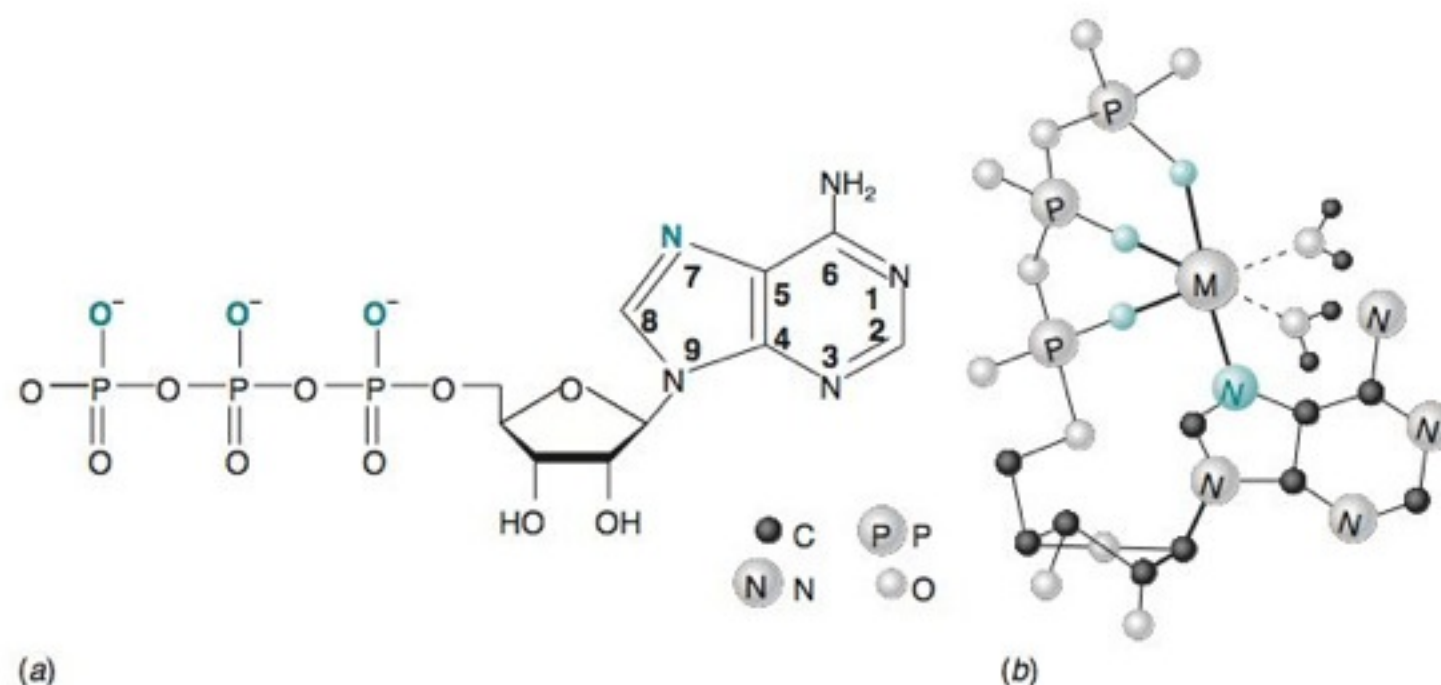


FIGURA 11-2 (a) Estrutura do trifosfato de adenosina (ATP), com os átomos ligantes coloridos. (b) Possível estrutura de um complexo metal-ATP; o metal M possui quatro ligações com o ATP e duas ligações com ligantes H_2O .

Os ácidos aminocarboxílicos da Figura 11-4 são agentes quelantes sintéticos. Os átomos de nitrogênio (N) da amina e os átomos de oxigênio (O) da carboxila são, em potencial, os átomos ligantes nessas moléculas (Figuras 11-5 e 11-6). Quando essas moléculas se ligam a um íon metálico, os átomos ligantes perdem seus prótons. Uma aplicação médica do ligante DTPA na Figura 11-4 é ilustrada pelo complexo com fortes ligações Gd^{3+} -DTPA, injetado no corpo humano em uma concentração de $\sim 0,5 \text{ mM}$ para produzir um contraste nas imagens de ressonância magnética.¹⁰

Uma **titulação complexométrica** é uma titulação que se fundamenta na formação de complexos. Além do NTA, os outros ligantes na Figura 11-4 formam complexos 1:1 estáveis com praticamente todos os íons metálicos, exceto com íons monovalentes, como o Li^+ , o Na^+ e o K^+ . A razão estequiométrica nos complexos é sempre 1:1 e independe da carga no íon.

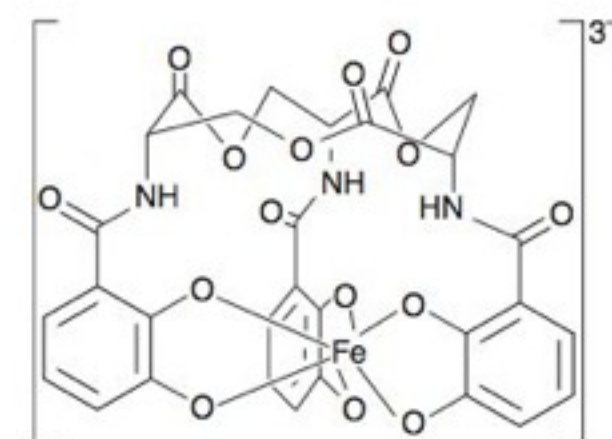


FIGURA 11-3 Complexo Fe(III)-enterobactina. Certas bactérias secretam enterobactina para capturar o ferro e trazê-lo para o interior da célula. A enterobactina é um dos muitos quelantes – denominados *sideróforos* – liberados por microrganismos para capturar o ferro a ser utilizado pela célula. [De R. J. Abergel, J. A. Warner, D. K. Shuh and K. N. Raymond, "Enterobactin Protonation e Iron Release", *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8920.]

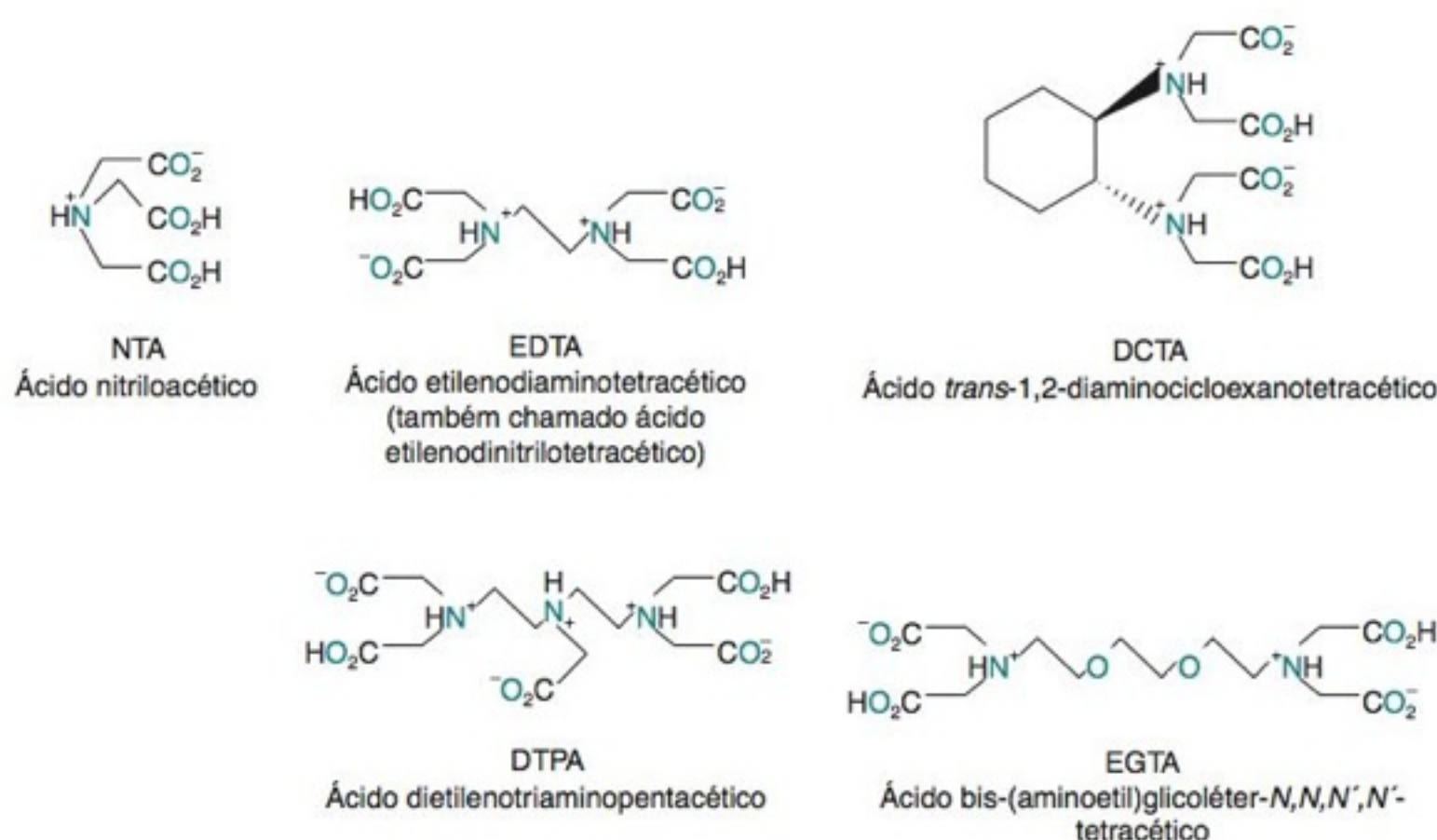


FIGURA 11-4 Estruturas de vários agentes quelantes usados em química analítica. O ácido nitrilotriacético (sigla inglesa: NTA) tende a formar complexos 2:1 com íons metálicos (ligante:metal), enquanto outros quelantes formam complexos 1:1.

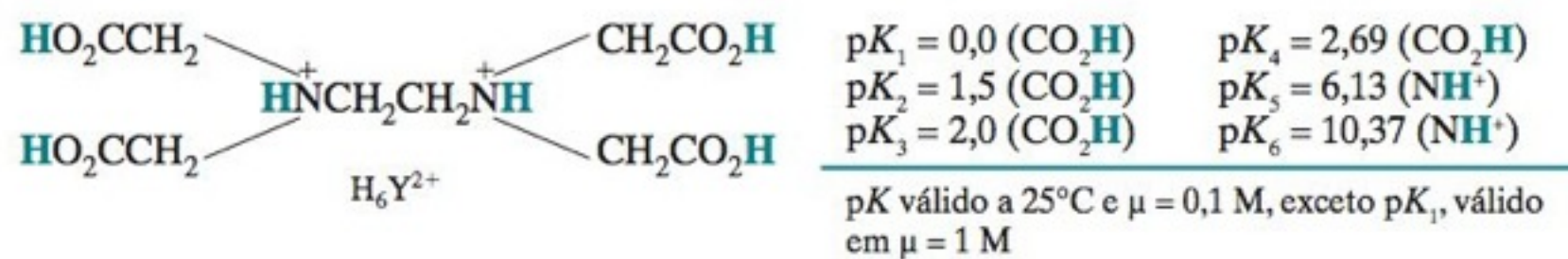
11-2 EDTA

O EDTA é, sem sombra de dúvida, o agente de complexação de uso mais corrente em química analítica. Praticamente todos os elementos da tabela periódica podem ser determinados quantitativamente pelo EDTA através de titulação direta ou por uma sequência de reações indiretas.

Propriedades Ácido-Base

O EDTA é um sistema hexaprótico, simbolizado por H_6Y^{2+} . Na figura a seguir, os átomos de hidrogênio em destaque são ácidos e são removidos para a formação de complexos metálicos.

Um mol de EDTA reage com um mol de íon metálico.



Os primeiros quatro valores de pK correspondem aos prótons da carboxila e os dois últimos aos prótons dos grupos amônio. O ácido neutro é tetraprótico, com a fórmula H_4Y .

H_4Y pode ser seco a 140°C por 2 h e usado como um padrão primário. Ele pode ser dissolvido adicionando-se solução de NaOH proveniente de um recipiente plástico. Não se deve empregar solução de NaOH oriunda de um frasco de vidro porque ela contém metais alcalino terrosos. O reagente de uso geral, o sal dissódico $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contém cerca de 0,3% de excesso de água. Ele pode ser usado nessa forma com uma correção apropriada para a massa de excesso de água ou então seco até a composição $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 80°C.¹¹ O material de referência certificado CaCO_3 pode ser usado para padronizar o EDTA ou então verificar a composição do EDTA padronizado.

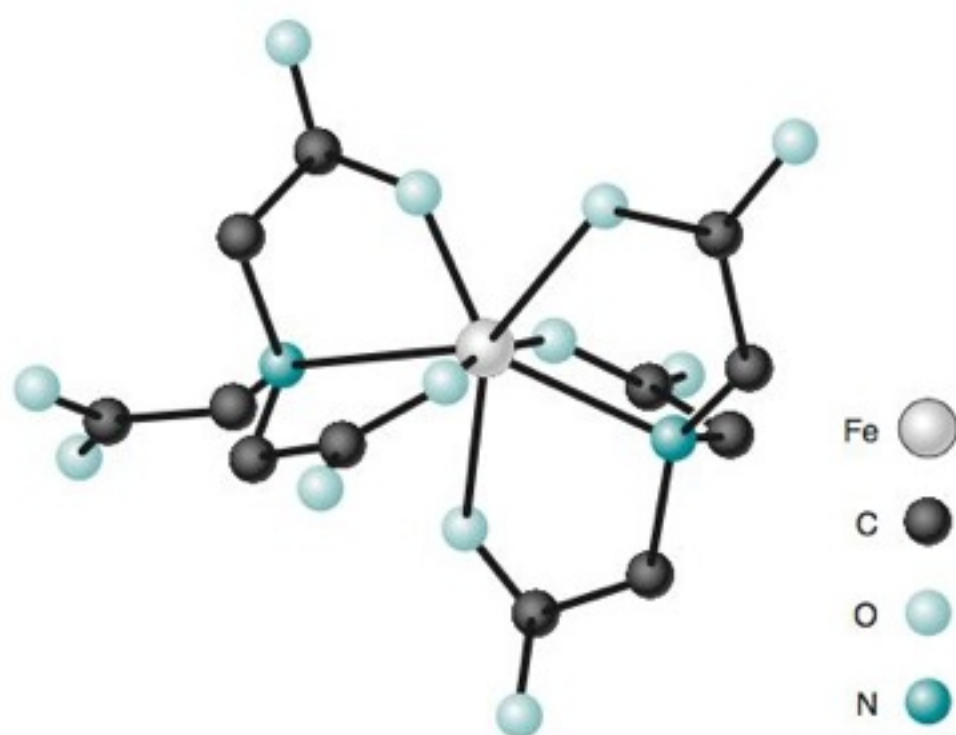


FIGURA 11-5 Estrutura do íon $\text{Fe}(\text{NTA})_2^{3-}$ no sal $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{NTA})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. O ligante da direita liga-se ao Fe por meio de três átomos de O (oxigênio) e um átomo de N (nitrogênio). O outro ligante se liga por dois átomos de O (oxigênio) e um átomo de N (nitrogênio). O terceiro grupo carboxila presente não se encontra coordenado. O átomo de Fe é heptacoordenado. [De W. Clegg, A. K. Powell e M. J. Ware, "Structure of $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{NTA})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ", *Acta Crystallogr.* **1984**, C40, 1822.]

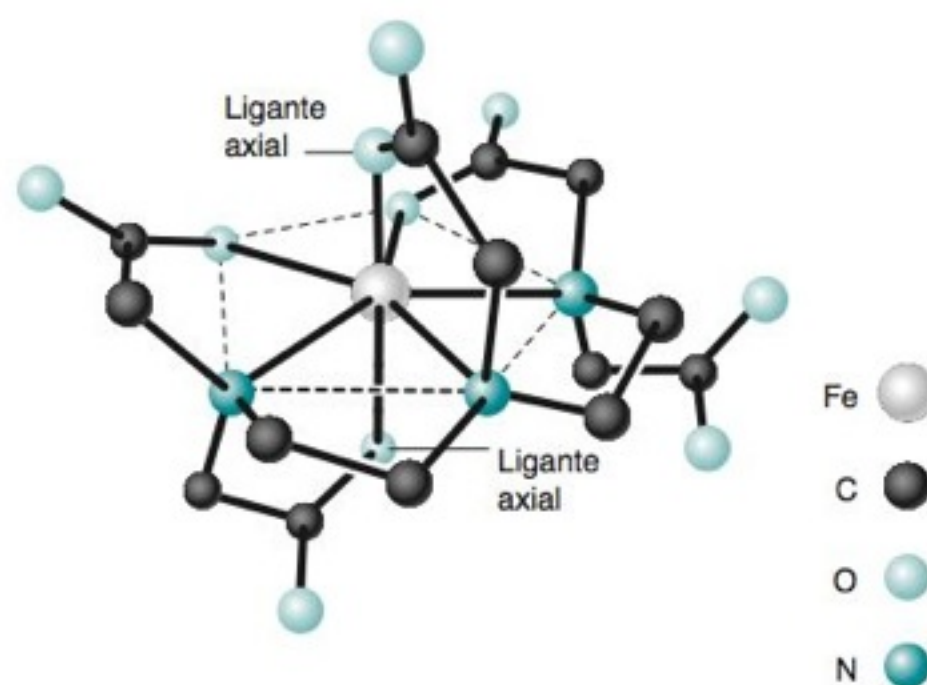


FIGURA 11-6 Estrutura do $\text{Fe}(\text{DTPA})_2^{2-}$, encontrado no sal $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{DTPA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A geometria de coordenação bipirâmide pentagonal heptacoordenada do átomo de ferro envolve três átomos de N (nitrogênio) e dois átomos de O (oxigênio) ligantes no plano equatorial (linhas tracejadas) e dois átomos de O (oxigênio) ligantes axiais. As distâncias de ligação axial Fe—O são de 11 a 19 pm menores que as distâncias das ligações equatoriais Fe—O, localizadas em um ambiente de coordenação mais agregado. Um dos grupos carboxílicos do ligante não se encontra coordenado. [De D. C. Finnen, A. A. Pinkerton, W. R. Dunham, R. H. Sands e M. O. Funk, Jr., "Structures and Spectroscopic Characterization of Fe(III)-DTPA Complexes", *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3960.]

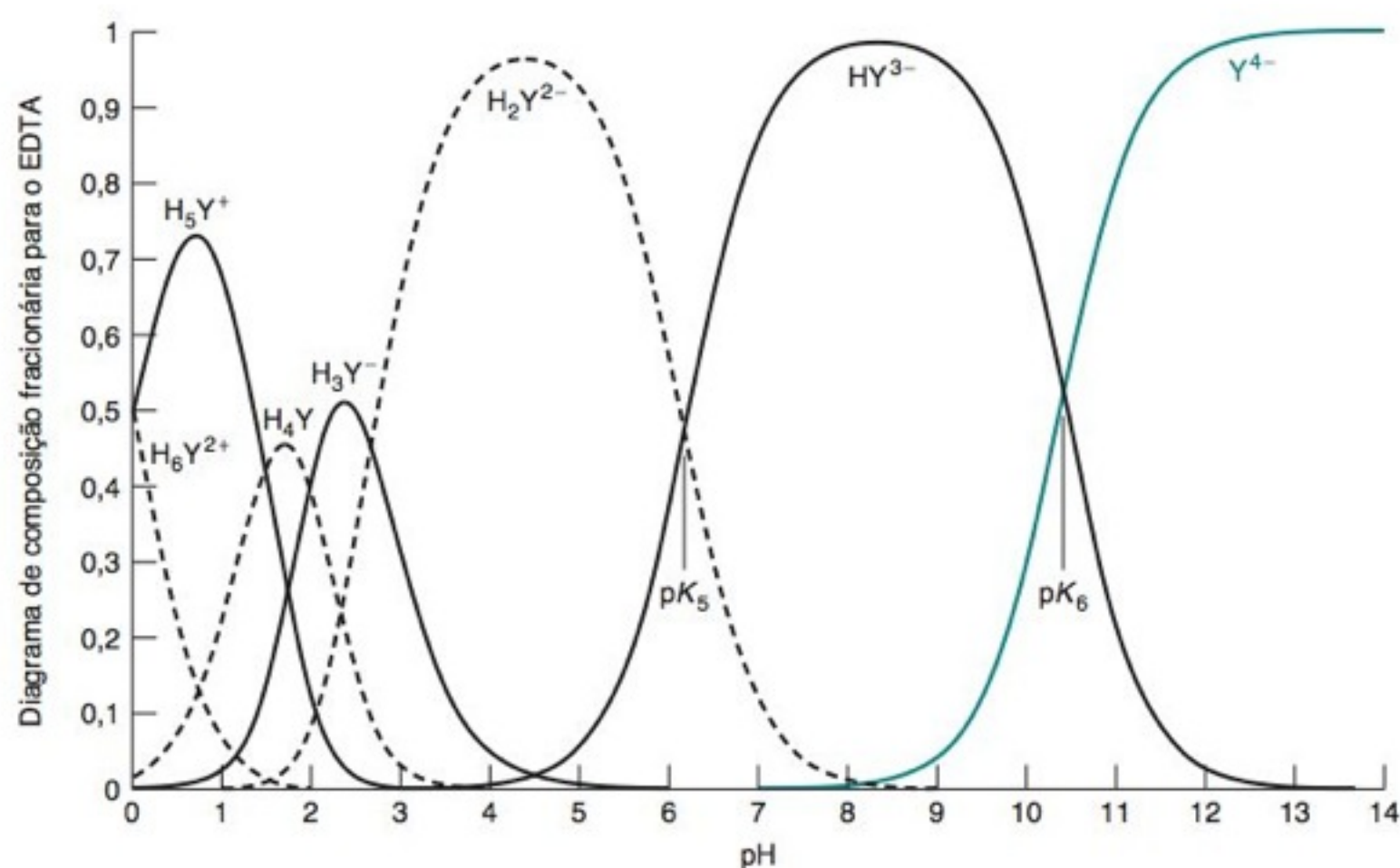


FIGURA 11-7 Diagrama de composição fracionária para o EDTA.

A Figura 11-7 apresenta a fração de EDTA em cada uma de suas formas protonadas. Da mesma forma que na Seção 9-5, podemos definir um valor de α para cada espécie como sendo a fração de EDTA que se encontra na forma correspondente. Por exemplo, $\alpha_{Y^{4-}}$ é definido como

Fração de EDTA na forma Y^{4-} :

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]} \quad (11-3)$$

em que $[EDTA]$ é a concentração total de todas as espécies de EDTA livres em solução. Como “livre” nos referimos ao EDTA que não se encontra complexado por íons metálicos. Seguindo, a mesma metodologia da Seção 9-5, podemos deduzir que $\alpha_{Y^{4-}}$ é dado por

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6}{D} \quad (11-4)$$

onde $D = [H^+]^6 + [H^+]^5 K_1 + [H^+]^4 K_1 K_2 + [H^+]^3 K_1 K_2 K_3 + [H^+]^2 K_1 K_2 K_3 K_4 + [H^+] K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 + K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6$. A Tabela 11-1 apresenta os valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ como função do pH.

TABELA 11-1 Valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ para o EDTA, a 25°C e $\mu = 0,10$ M

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	$1,3 \times 10^{-23}$
1	$1,4 \times 10^{-18}$
2	$2,6 \times 10^{-14}$
3	$2,1 \times 10^{-11}$
4	$3,0 \times 10^{-9}$
5	$2,9 \times 10^{-7}$
6	$1,8 \times 10^{-5}$
7	$3,8 \times 10^{-4}$
8	$4,2 \times 10^{-3}$
9	0,041
10	0,30
11	0,81
12	0,98
13	1,00
14	1,00

EXEMPLO Qual o Significado de $\alpha_{Y^{4-}}$?

A fração de todo EDTA livre na forma Y^{4-} é denominada $\alpha_{Y^{4-}}$. Em pH 6,00, em uma concentração formal de 0,10 M, a composição de uma solução de EDTA é

$$\begin{aligned} [H_6Y^{2+}] &= 8,9 \times 10^{-20} \text{ M} & [H_5Y^+] &= 8,9 \times 10^{-14} \text{ M} & [H_4Y] &= 2,8 \times 10^{-7} \text{ M} \\ [H_3Y^-] &= 2,8 \times 10^{-5} \text{ M} & [H_2Y^{2-}] &= 0,057 \text{ M} & [HY^{3-}] &= 0,043 \text{ M} \\ & & [Y^{4-}] &= 1,8 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

Determine o valor de $\alpha_{Y^{4-}}$.

Solução $\alpha_{Y^{4-}}$ é a fração na forma Y^{4-} :

$$\begin{aligned} \alpha_{Y^{4-}} &= \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]} \\ &= \frac{1,8 \times 10^{-6}}{(8,9 \times 10^{-20}) + (8,9 \times 10^{-14}) + (2,8 \times 10^{-7}) + (2,8 \times 10^{-5}) + (0,057) + (0,043) + (1,8 \times 10^{-6})} \\ &= 1,8 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Teste a Você Mesmo: Em que pH $\alpha_{Y^{4-}}$ é 0,50? (**Resposta:** pH = pK_6 = 10,37)

Questão A partir da Figura 11-7, qual espécie apresenta a maior concentração em pH 6? E em pH 7? E em pH 11?

Complexos com EDTA

A constante de equilíbrio para a reação de um metal com um ligante é chamada de **constante de formação**, K_f , ou **constante de estabilidade**:

Constante de formação: $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4} \quad K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (11-5)$

Observe que o valor de K_f para um complexo com EDTA é definido em termos da espécie Y^{4-} que reage com o íon metálico. A constante de equilíbrio poderia ser definida em termos de qualquer das outras seis formas de EDTA, presentes em solução. A Equação 11-5 não pode ser interpretada considerando-se que apenas a espécie Y^{4-} reage com os íons metálicos. A Tabela 11-2 mostra que os valores das constantes de formação para a maioria dos complexos de EDTA são muito grandes e tendem a ser ainda maiores quanto maiores forem as cargas positivas dos cátions a serem complexados.

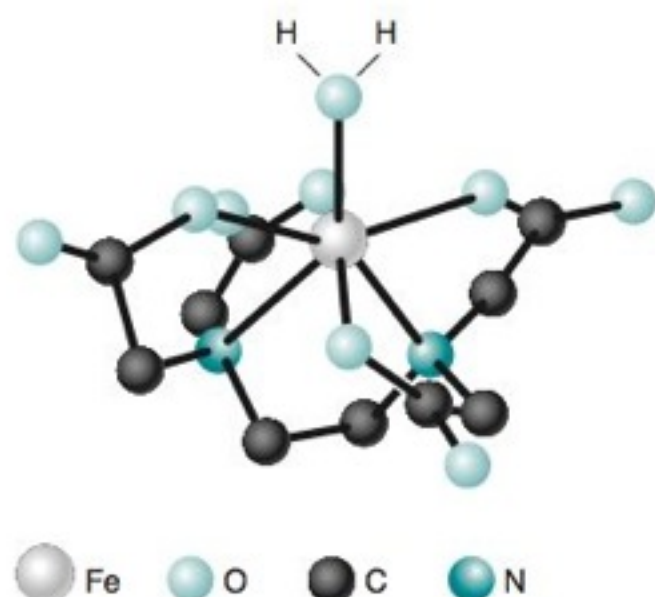


FIGURA 11-8 Geometria do Fe(EDTA) (H₂O)⁻ heptacoordenado. Entre outros íons metálicos que formam complexos heptacoordenados com EDTA incluem-se os íons Fe²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ru³⁺, Cr³⁺, Co³⁺, V³⁺, Ti³⁺, In³⁺, Sn⁴⁺, Os⁴⁺ e Ti⁴⁺. Alguns desses mesmos íons também formam complexos hexacoordenados com o EDTA. Complexos octacoordenados são formados pelos íons Ca²⁺, Er³⁺, Yb³⁺ e Zr⁴⁺. [De T. Mizuta, J. Wang e K. Miyoshi, "A 7-Coordinate Structure of Fe(III)-EDTA", *Bull. Chem. Soc. Japan* **1993**, 66, 2547.]

TABELA 11-2 Constantes de formação de complexos metal-EDTA

Íon	log K _f	Íon	log K _f	Íon	log K _f
Li ⁺	2,95	V ³⁺	25,9 ^a	Tl ³⁺	35,3
Na ⁺	1,86	Cr ³⁺	23,4 ^a	Bi ³⁺	27,8 ^a
K ⁺	0,8	Mn ³⁺	25,2	Ce ³⁺	15,93
Be ²⁺	9,7	Fe ³⁺	25,1	Pr ³⁺	16,30
Mg ²⁺	8,79	Co ³⁺	41,4	Nd ³⁺	16,51
Ca ²⁺	10,65	Zr ⁴⁺	29,3	Pm ³⁺	16,9
Sr ²⁺	8,72	Hf ⁴⁺	29,5	Sm ³⁺	17,06
Ba ²⁺	7,88	VO ²⁺	18,7	Eu ³⁺	17,25
Ra ²⁺	7,4	VO ₂ ⁺	15,5	Gd ³⁺	17,35
Se ³⁺	23,1 ^a	Ag	7,20	Tb ³⁺	17,87
Y ³⁺	18,08	Tl ⁺	6,41	Dy ³⁺	18,30
La ³⁺	15,36	Pd ²⁺	25,6 ^a	Ho ³⁺	18,56
V ²⁺	12,7 ^a	Zn ²⁺	16,5	Er ³⁺	18,89
Cr ²⁺	13,6 ^a	Cd ²⁺	16,5	Tm ³⁺	19,32
Mn ²⁺	13,89	Hg ²⁺	21,5	Yb ³⁺	19,49
Fe ²⁺	14,30	Sn ²⁺	18,3 ^b	Lu ³⁺	19,74
Co ²⁺	16,45	Pb ²⁺	18,0	Th ⁴⁺	23,2
Ni ²⁺	18,4	Al ³⁺	16,4	U ⁴⁺	25,7
Cu ²⁺	18,78	Ga ³⁺	21,7		
Ti ³⁺	21,3	In ³⁺	24,9		

NOTA: A constante de estabilidade é a constante de equilíbrio para a reação $M^{n+} Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$. Os valores na tabela são válidos a 25°C e para uma força iônica de 0,1 M, a menos que algo seja dito em contrário.

a. 20°C, força iônica = 0,1 M. b. 20°C, força iônica = 1 M.

FONTE: A. E. Martell, R. M. Smith e R. J. Motekaitis, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*, NIST Standard Reference Database 46, Gaithersburg, MD, 2001.

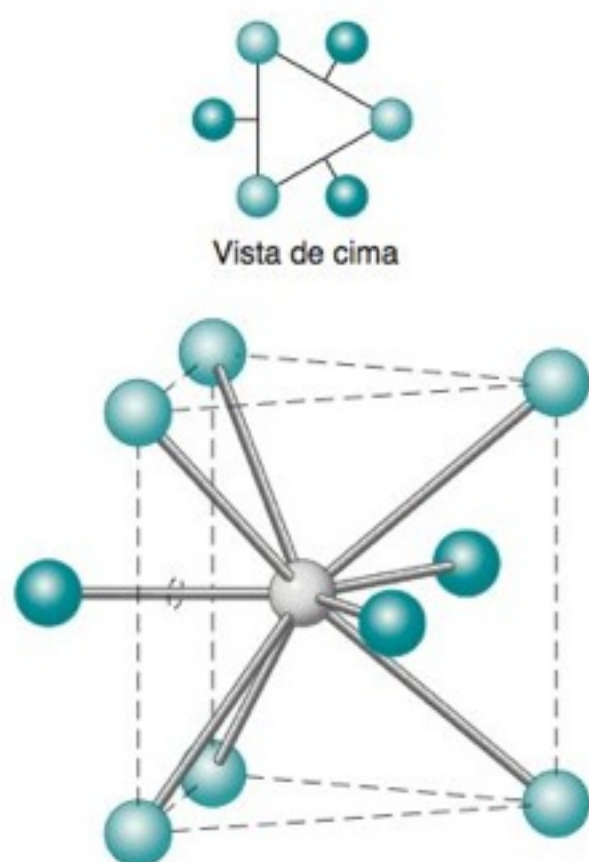


Figura 11-9 Estrutura prismática trigonal triencapuzada de muitos complexos de Ln(III) e Ac(III), em que Ln é um elemento lantanídeo e Ac é um elemento actinídeo. No M(H₂O)₉³⁺, as ligações entre o metal e seis átomos de oxigênio nos vértices do prisma são mais curtas do que as ligações do metal com os três átomos de oxigênio que se projetam para além das faces retangulares.

Em muitos complexos de metais de transição, como se vê na Figura 11-1, o EDTA envolve completamente o íon metálico, formando uma espécie hexacoordenada. Ao tentarmos construir um modelo molecular de um complexo metal-EDTA hexacoordenado, observaremos que existe uma tensão considerável sobre os anéis do quelato. Essa tensão é aliviada quando os oxigênios ligantes são orientados para trás, em direção aos átomos de nitrogênio. Tal distorção torna acessível uma sétima posição de coordenação, que pode ser ocupada por uma molécula de água, como pode ser visto na Figura 11-8. Em alguns complexos, tais como Ca(EDTA)(H₂O)₂, o íon metálico é tão grande que acomoda oito átomos ligantes.¹² Íons metálicos grandes requerem mais átomos ligantes. A constante de formação para complexos onde a espécie H₂O funciona como ligante pode ainda ser expressa pela Equação 11-5. A relação permanece válida, pois o solvente (H₂O) não participa do quociente reacional.

Os lantanídeos e actinídeos apresentam normalmente um número de coordenação 9, com a forma de um prisma trigonal triencapuzado (Figura 11-9).¹³ O Pu(IV) forma um complexo com uma molécula de EDTA e três moléculas de água para completar a esfera de coordenação com nove átomos ligantes.¹⁴ O Eu(III) forma complexos mistos do tipo Eu(EDTA)(NTA) no qual o EDTA provê seis átomos ligantes e o NTA fornece três átomos ligantes (Figura 11-4).¹⁵

Constante de Formação Condicional

A constante de formação $K_f = [MY^{n-4}]/[M^{n+}][Y^{4-}]$ descreve a reação entre o Y⁴⁻ e um íon metálico. Como se pode ver na Figura 11-7, a maior parte do EDTA em pH menor que 10,37 não está na forma Y⁴⁻. As espécies HY³⁻, H₂Y²⁻ e assim sucessivamente predominam em valores de pH mais baixos. A partir da definição $\alpha_{Y^{4-}} = [Y^{4-}]/[EDTA]$, podemos expressar a concentração de Y⁴⁻ como

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}[EDTA]$$

onde [EDTA] refere-se à concentração total de todas as espécies de EDTA não ligadas a um íon metálico.

A constante de formação pode ser agora reescrita como

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}$$

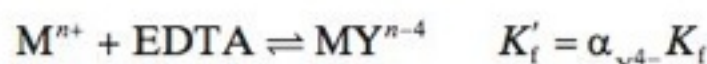
Se o pH for fixado em um determinado valor por meio de um tampão, então $\alpha_{Y^{4-}}$ é uma constante que pode ser combinada com K_f :

Constante de formação condicional:

$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} \quad (11-6)$$

A expressão $K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f$ recebe o nome de **constante de formação condicional**, ou *constante de formação efetiva*. Seu valor expressa a formação de espécies do tipo MY^{n-4} em qualquer valor de pH. Em breve, iremos aprender como modificar a Equação 11-6 para o caso em que nem todo o íon metálico está presente sob a forma de M^{n+} .

A constante de formação condicional permite verificarmos a formação de complexos de EDTA, como se todo o EDTA não complexado estivesse apenas em uma única forma:



Podemos então determinar o valor de $\alpha_{Y^{4-}}$ e calcular K'_f em qualquer valor de pH desejado.

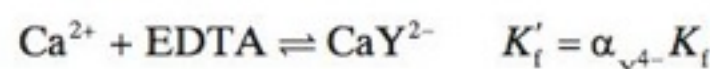
Apenas uma pequena parte do EDTA livre está na forma Y^{4-} .

Por meio da constante de formação condicional, podemos estudar a formação de complexos de EDTA como se todo o EDTA livre estivesse em uma única forma.

EXEMPLO Usando a Constante de Formação Condicional

A constante de formação para o CaY^{2-} , na Tabela 11-2, é $10^{10,65}$. Calcule a concentração de Ca^{2+} livre em uma solução de CaY^{2-} 0,10 M em pH 10,00 e em pH 6,00.

Solução As reações de formação do complexo são



onde EDTA, no lado esquerdo da equação, se refere a todas as formas de EDTA não ligadas (Y^{4-} , HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^{-} etc.). Usando $\alpha_{Y^{4-}}$ da Tabela 11-1, encontramos

$$\text{Em pH 10,00: } K'_f = (0,30)(10^{10,65}) = 1,3_4 \times 10^{10}$$

$$\text{Em pH 6,00: } K'_f = (1,8 \times 10^{-5})(10^{10,65}) = 8,0 \times 10^5$$

Como a dissociação do CaY^{2-} produz quantidades iguais de Ca^{2+} e de EDTA, podemos escrever

	Ca^{2+}	+	EDTA	\rightleftharpoons	CaY^{2-}
Concentração inicial (M)	0		0		0,10
Concentração final (M)	x		x		$0,10 - x$

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA]} = \frac{0,10 - x}{x^2} = K'_f = 1,3_4 \times 10^{10} \quad \text{em pH 10,00}$$

$$= 8,0 \times 10^5 \quad \text{em pH 6,00}$$

Resolvendo para x ($= [Ca^{2+}]$), encontramos $[Ca^{2+}] = 2,7 \times 10^{-6}$ M em pH 10,00 e $3,5 \times 10^{-4}$ M em pH 6,00. Usando a constante de formação condicional, em um determinado valor constante de pH, tratamos o EDTA dissociado como se fosse uma única espécie.

Teste a Você Mesmo: Determine $[Ca^{2+}]$ em uma solução de CaY^{2-} 0,10 M em pH 8,00. (Resposta: $2,3 \times 10^{-5}$ M)

Podemos observar, a partir do exemplo anterior, que um complexo metal-EDTA se torna menos estável quanto menor for o pH. Para que uma reação de titulação seja eficiente ela deve praticamente se “completar” (digamos, 99,9%), o que significa que a constante de equilíbrio é grande – o analito e o titulante têm que reagir de maneira praticamente completa no ponto de equivalência. A Figura 11-10 mostra como o pH influencia a titulação do Ca^{2+} com EDTA. Abaixo de pH ≈ 8 , a inflexão no ponto final não é acentuada o suficiente para permitir uma determinação exata. A constante de formação condicional para CaY^{2-} é muito pequena para a reação “completa” em baixos valores de pH.

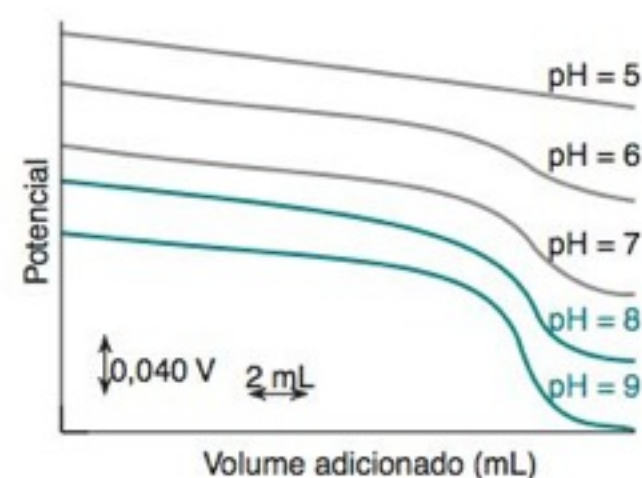


FIGURA 11-10 Titulação do Ca^{2+} com EDTA em função do pH. Quando o pH diminui, o ponto final se torna menos visível. O potencial foi medido com eletrodos de mercúrio e calomelano, como descrito no Exercício 14-B. [De C. N. Reilley e R. W. Schmid, “Chelometric Titration with Potentiometric End Point Detection. Mercury as a pH Indicator Electrode”, *Anal. Chem.* **1958**, 30, 947.]

O valor do pH do meio pode ser usado para selecionar que metais serão titulados e que metais não serão titulados pelo EDTA. Os metais com constantes de formação mais elevadas podem ser titulados em valores de pH mais baixos. Se uma solução contendo Fe^{3+} e Ca^{2+} é titulada em pH 4, o Fe^{3+} é titulado sem a interferência do Ca^{2+} .

11-3 Curvas de Titulação com EDTA

K_f' é a constante de formação efetiva no pH estabelecido da solução.

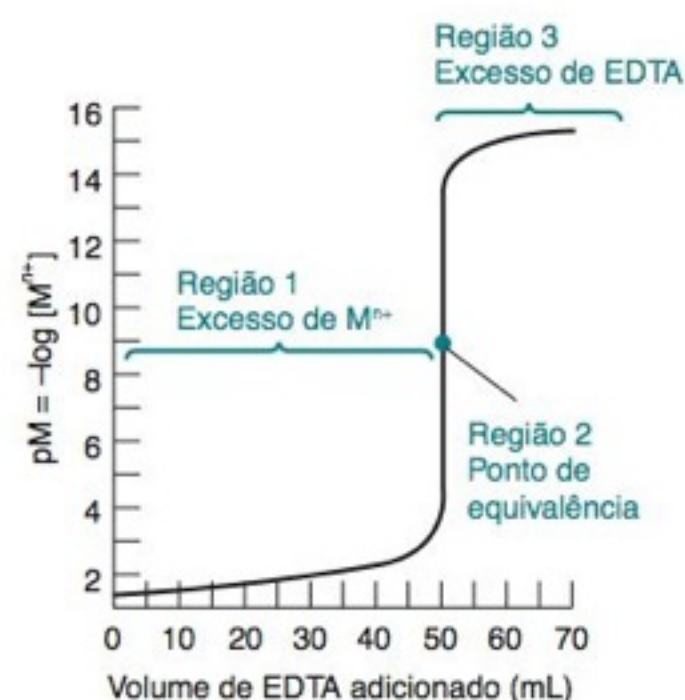
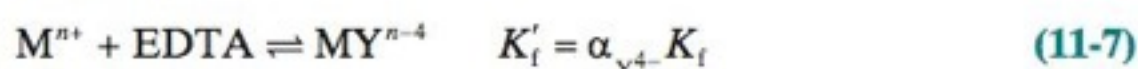


FIGURA 11-11 As três regiões em uma curva de titulação com EDTA. A figura exemplifica a reação de 50,0 mL de uma solução de M^{n+} 0,050 0 M com uma solução de EDTA 0,050 0 M, supondo que $K_f = 1,15 \times 10^{16}$. A concentração de M^{n+} livre decresce à medida que a titulação avança.

Nesta seção, vamos calcular a concentração do M^{n+} livre durante a sua titulação com EDTA.¹⁶ A reação de titulação é



Se K_f' é grande, podemos considerar a reação como completa em cada ponto na titulação.

A curva de titulação, em nosso caso, é um gráfico de $pM (= -\log[M^{n+}])$ contra o volume de EDTA adicionado. A curva é semelhante àquela do valor de pH contra o volume de titulante em uma titulação ácido-base. Existem três regiões distintas na curva de titulação da Figura 11-11.

Região 1: Antes do Ponto de Equivalência

Nessa região, há um excesso de M^{n+} em solução após o EDTA ter sido consumido. A concentração do íon metálico livre é igual à concentração do M^{n+} em excesso, que não reagiu. A dissociação do MY^{n-4} , neste caso, é desprezível.

Região 2: No Ponto de Equivalência

Temos exatamente a mesma quantidade de EDTA e de metal em solução. Podemos tratar a solução como se tivesse sido preparada pela dissolução de MY^{n-4} puro. Algum M^{n+} livre é produzido pela fraca dissociação do MY^{n-4} :



Nesta reação, EDTA refere-se à concentração total do EDTA livre em todas as suas formas. No ponto de equivalência, $[M^{n+}] = [EDTA]$.

Região 3: Após o Ponto de Equivalência

Agora, temos um excesso de EDTA e praticamente todo o íon metálico está na forma MY^{n-4} . A concentração de EDTA livre pode ser igualada à concentração do excesso de EDTA adicionado após o ponto de equivalência.

Cálculos Envolvidos na Titulação

Vamos calcular a forma da curva de titulação para a reação de 50,0 mL de uma solução de Ca^{2+} 0,040 0 M (tamponada em pH 10,00) com uma solução de EDTA 0,080 0 M:



$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = (0,30)(10^{10,65}) = 1,3_4 \times 10^{10}$$

Como K_f' é grande, é razoável dizer que a reação será completa após cada adição de titulante. Fazemos um gráfico em que $pCa^{2+} (= -\log[Ca^{2+}])$ é representado graficamente contra o volume em mililitros de EDTA adicionado. O volume de equivalência é de 25,00 mL.

Região 1: Antes do Ponto de Equivalência

Consideremos a adição de 5,0 mL da solução de EDTA. Como o ponto de equivalência requer 25,0 mL de EDTA, um quinto do Ca^{2+} será consumido e sobrarão quatro quintos.

$$[Ca^{2+}] = \underbrace{\left(\frac{25,0 - 5,0}{25,0} \right)}_{\text{Fração restante } (= 4/5)} \underbrace{(0,040 \text{ 0 M})}_{\text{Concentração original de } Ca^{2+}} \underbrace{\left(\frac{50,0}{55,0} \right)}_{\text{Fator de diluição}} = 0,029 \text{ 1 M} \Rightarrow pCa^{2+} = -\log[Ca^{2+}] = 1,54$$

Da mesma maneira, podemos calcular pCa^{2+} para qualquer volume de EDTA menor que 25,0 mL.

Os valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ provêm da Tabela 11-1.

Antes do ponto de equivalência, existe um excesso de Ca^{2+} que não reagiu.

No ponto de equivalência, a espécie principal é CaY^{2-} em equilíbrio com quantidades iguais e pequenas de Ca^{2+} livre e de EDTA.

Região 2: No Ponto de Equivalência

Praticamente todo o metal está na forma CaY^{2-} . Admitindo que a dissociação é desprezível, a concentração de CaY^{2-} é igual à concentração original do Ca^{2+} , com uma correção para a diluição.

$$[\text{CaY}^{2-}] = \underbrace{(0,0400 \text{ M})}_{\text{Concentração original de } \text{Ca}^{2+}} \underbrace{\left(\frac{50,0}{75,0}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 0,0267 \text{ M}$$

Volume inicial de Ca^{2+}

Volume total da solução

A concentração de Ca^{2+} livre é pequena e desconhecida. Podemos escrever

	Ca^{2+}	+	EDTA	\rightleftharpoons	CaY^{2-}
Concentração inicial (M)	—		—		0,0267
Concentração final (M)	x		x		$0,0267 - x$

[EDTA] se refere à concentração total de todas as formas de EDTA não ligadas ao metal.

$$\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{EDTA}]} = K_f' = 1,34 \times 10^{10}$$

$$\frac{0,0267 - x}{x^2} = 1,34 \times 10^{10} \Rightarrow x = 1,4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pCa}^{2+} = -\log[\text{Ca}^{2+}] = -\log x = 5,85$$

Após o ponto de equivalência, praticamente todo o metal está presente na forma CaY^{2-} . Temos também um excesso conhecido de EDTA. Uma pequena quantidade de Ca^{2+} existe em equilíbrio com o CaY^{2-} e o EDTA.

Região 3: Após o Ponto de Equivalência

Nesta região, praticamente todo o metal está na forma do íon CaY^{2-} e há um excesso de EDTA que não reagiu. As concentrações de CaY^{2-} e o excesso de EDTA podem ser facilmente calculadas. Por exemplo, após a adição de 26,0 mL há 1,0 mL de EDTA em excesso.

$$[\text{EDTA}] = \underbrace{(0,0800 \text{ M})}_{\text{Concentração original de EDTA}} \underbrace{\left(\frac{1,0}{76,0}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 1,05 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Volume do excesso de EDTA

Volume total da solução

$$[\text{CaY}^{2-}] = \underbrace{(0,0400 \text{ M})}_{\text{Concentração original de } \text{Ca}^{2+}} \underbrace{\left(\frac{50,0}{76,0}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 2,63 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Volume original de Ca^{2+}

Volume total da solução

A concentração de Ca^{2+} é dada por

$$\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{EDTA}]} = K_f' = 1,34 \times 10^{10}$$

$$\frac{[2,63 \times 10^{-2}]}{[\text{Ca}^{2+}][1,5 \times 10^{-3}]} = 1,34 \times 10^{10}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,9 \times 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pCa}^{2+} = 8,73$$

Este mesmo tipo de cálculo pode ser usado para qualquer volume após o ponto de equivalência.

A Curva de Titulação

As curvas de titulação calculadas na Figura 11-12 para Ca^{2+} e Sr^{2+} mostram um ponto de inflexão visível no ponto de equivalência, onde a inclinação da curva é máxima. O ponto final para o íon Ca^{2+} é mais nítido que para o Sr^{2+} , pois o valor da constante de formação condicional, $\alpha_{Y^{4-}} K_f$, é maior para o CaY^{2-} do que para o SrY^{2-} . Se o pH diminui, a constan-

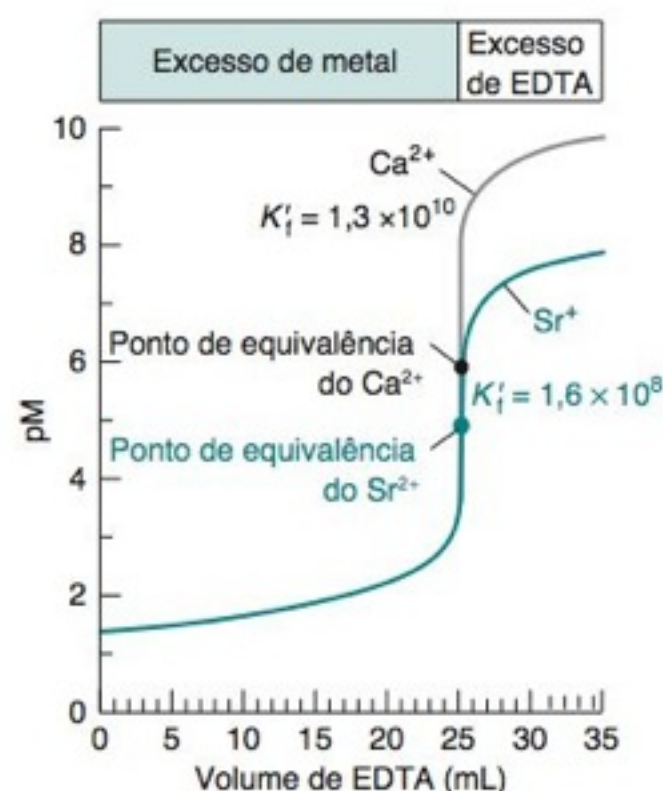


FIGURA 11-12 Curvas de titulação teóricas para a reação de 50,0 mL de uma solução 0,0400 M do íon metálico com uma solução de EDTA 0,0800 M em pH 10,00.

te de formação condicional também diminui (pois α_{Y4-} diminui), e o ponto de final se torna menos definido, como observamos na Figura 11-10. O valor de pH não pode ser arbitrariamente aumentado, pois podemos ter a precipitação de hidróxidos metálicos.

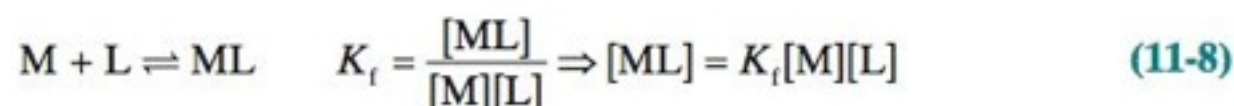
11-4 Fazendo os Cálculos com uma Planilha Eletrônica

$$\begin{aligned}\text{Concentração total do metal} \\ &= \frac{\text{número de mols iniciais do metal}}{\text{volume total}} \\ &= \frac{C_M V_M}{V_M + V_L}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Concentração total do ligante} \\ &= \frac{\text{número de mols adicionados do ligante}}{\text{volume total}} \\ &= \frac{C_L V_L}{V_M + V_L}\end{aligned}$$

Vamos ver como é possível reproduzir as curvas de titulação com EDTA, vistas na Figura 11-12, usando uma única equação, que se aplica a toda titulação. Como todas as reações se passam em valores de pH previamente fixados, os equilíbrios e os balanços de massa correspondentes permitem calcular todas as incógnitas.

Consideremos a titulação do íon metálico M (concentração = C_M , volume inicial = V_M) com uma solução do ligante L (concentração = C_L , volume adicionado = V_L) para formar um complexo 1:1:



Os balanços de massa para o metal e o ligante são

$$\text{Balanço de massa para M:} \quad [M] + [ML] = \frac{C_M V_M}{V_M + V_L}$$

$$\text{Balanço de massa para L:} \quad [L] + [ML] = \frac{C_L V_L}{V_M + V_L}$$

Substituindo $K_f[M][L]$ (da Equação 11-8) por $[ML]$ nos balanços de massa, temos

$$[M](1 + K_f[L]) = \frac{C_M V_M}{V_M + V_L} \quad (11-9)$$

$$[L](1 + K_f[M]) = \frac{C_L V_L}{V_M + V_L} \Rightarrow [L] = \frac{\frac{C_L V_L}{V_M + V_L}}{1 + K_f[M]} \quad (11-10)$$

Substituímos agora a expressão para $[L]$, da Equação 11-10, de volta na Equação 11-9

$$[M] \left(1 + K_f \frac{\frac{C_L V_L}{V_M + V_L}}{1 + K_f[M]} \right) = \frac{C_M V_M}{V_M + V_L}$$

e com mais algumas transformações algébricas, podemos calcular a fração de titulação, ϕ :

$$\begin{aligned}\text{Equação usada na} \\ \text{planilha eletrônica para a} \\ \text{titulação de M com L:}\end{aligned} \quad \phi = \frac{C_M V_M}{C_M + V_M} = \frac{1 + K_f[M] - \frac{[M] + K_f[M]^2}{C_M}}{K_f[M] + \frac{[M] + K_f[M]^2}{C_L}} \quad (11-11)$$

Devemos substituir K_f por K'_f se L = EDTA.

Assim como nas titulações ácido-base na Tabela 10-5, ϕ é definido como sendo a fração do caminho necessário para atingir o ponto de equivalência. Quando $\phi = 1$, $V_L = V_e$; quando $\phi = \frac{1}{2}$, $V_L = \frac{1}{2}V_e$ e assim por diante.

Para uma titulação com EDTA, podemos fazer os cálculos até o final, descobrindo que a constante de formação, K_f , deve ser substituída na Equação 11-11 pela constante de formação condicional, K'_f , correspondente ao valor de pH que foi fixado durante a titulação. A Figura 11-13 mostra uma planilha eletrônica em que a Equação 11-11 é usada para calcular a curva de titulação de Ca^{2+} vista na Figura 11-12. Assim como nas titulações ácido-base, os valores da coluna B são os valores de $\text{pM} = -\log[\text{Ca}^{2+}]$ e os resultados, na coluna E, são volumes de titulante correspondentes. Para determinarmos o ponto inicial da titulação, variamos o valor de pM até que o valor de V_L fique o mais próximo possível de 0.

Se invertermos o processo e titularmos o ligante com o íon metálico, o valor da fração do caminho para atingir o ponto de equivalência será o inverso da fração na Equação 11-11:

$$\begin{aligned}\text{Equação usada na} \\ \text{planilha eletrônica para a} \\ \text{titulação de L com M:}\end{aligned} \quad \phi = \frac{C_L V_L}{C_L + V_L} = \frac{K_f[M] + \frac{[M] + K_f[M]^2}{C_L}}{1 + K_f[M] - \frac{[M] + K_f[M]^2}{C_M}} \quad (11-12)$$

Devemos substituir K_f por K'_f se L = EDTA.

	A	B	C	D	E
1	Titulação de 50 mL de uma solução de Ca ²⁺ com solução de EDTA 0,08				
2					
3	C _M =	pM	M	Phi	V(ligante)
4	0,04	1,398	4,00E-02	0,000	0,002
5	V _M =	1,537	2,90E-02	0,201	5,026
6	50	2,00	1,00E-02	0,667	16,667
7	C(ligante) =	3,00	1,00E-03	0,963	24,074
8	0,08	4,00	1,00E-04	0,996	24,906
9	K _f ' =	5,85	1,41E-06	1,000	25,0000
10	1,34E+10	7,00	1,00E-07	1,001	25,019
11		8,00	1,00E-08	1,007	25,187
12		8,73	1,86E-09	1,040	26,002
13	C4 = 10 ^{-B4}				
14	Equação 11-11:				
15	D4 = (1+\$A\$10*C4-(C4+C4*C4*\$A\$10)/\$A\$4)/				
16	(C4*\$A\$10+(C4+C4*C4*\$A\$10)/\$A\$8)				
17	E4 = D4*\$A\$4*\$A\$6/\$A\$8				

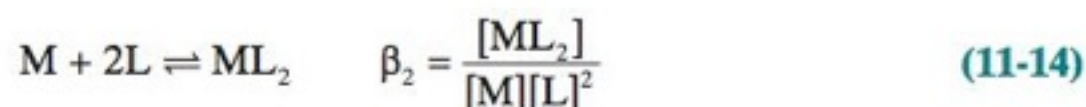
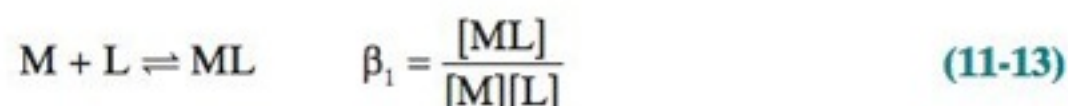
FIGURA 11-13 Planilha eletrônica para a titulação de 50,0 mL de uma solução de Ca²⁺ 0,040 0 M com EDTA 0,080 0 M em pH 10,00. Essa planilha reproduz os mesmos cálculos da Seção 11-3. A variação do valor de pM foi feita pelo método de tentativa e erro para determinar os volumes de 5,00, 25,00 e 26,00 mL, usados na seção anterior. Uma metodologia mais adequada para este problema faz uso da função Atingir Meta (descrita na Seção 7-6), para variar o valor de pM na célula B9 até que o volume na célula E9 seja igual a 25,00 mL.

11-5 Agentes de Complexação Auxiliares

As condições de titulação com EDTA vistas neste capítulo foram selecionadas de modo a evitar a precipitação de hidróxidos metálicos no pH escolhido. Para podermos titular muitos metais com EDTA em soluções alcalinas, devemos usar um **agente de complexação auxiliar**. Este reagente vem a ser um ligante, tal como a amônia, o tartarato, o citrato ou a trietanolamina, que se liga ao metal de maneira suficientemente forte para evitar a precipitação do hidróxido correspondente, mas suficientemente fraca de modo a liberar o metal quando a solução titulante de EDTA é adicionada ao meio. Por exemplo, o íon Zn²⁺ é normalmente titulado em presença de um tampão amoniacal, que não apenas fixa o pH do meio, mas serve também para complexar o íon metálico e mantê-lo em solução durante toda a titulação. Veremos agora como isso acontece.

Equilíbrio Metal-Ligante¹⁷

Consideremos um íon metálico que forme dois complexos com o ligante auxiliar de complexação, L:



As constantes de equilíbrio, β_p , são conhecidas como *constantes globais* ou **constantes de formação cumulativas**. A fração do íon metálico no estado não complexado, M, pode ser expressa como

$$\alpha_M = \frac{[M]}{M_{\text{tot}}} \quad (11-15)$$

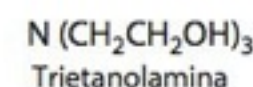
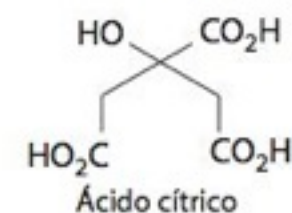
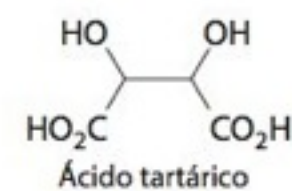
em que M_{tot} refere-se à concentração total de todas as formas de M (= M, ML e ML_2 , neste caso).

Vamos agora determinar uma expressão conveniente para o cálculo de α_M . O balanço de massa para o metal é

$$M_{\text{tot}} = [M] + [ML] + [ML_2]$$

As Equações 11-13 e 11-14 nos permitem concluir que $[ML] = \beta_1[M][L]$ e $[ML_2] = \beta_2[M][L]^2$. Portanto,

$$\begin{aligned} M_{\text{tot}} &= [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 \\ &= [M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2\} \end{aligned}$$



Se o metal forma mais de dois complexos, a Equação 11-16 adquire a forma

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

Substituindo este último resultado na Equação 11-15, temos o resultado que desejamos:

Fração do íon metálico livre: $\alpha_M = \frac{[M]}{[M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2\}} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$ (11-16)

EXEMPLO Complexos de Zinco com Amônia

Zn^{2+} e NH_3 formam os complexos $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ e $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Se a concentração de NH_3 livre não protonada é 0,10 M, determine a fração de zinco que se encontra sob a forma de Zn^{2+} . (Em qualquer valor de pH sempre existirá também algum NH_4^+ em equilíbrio com o NH_3 .)

Solução O Apêndice I fornece os valores de constantes de formação para os complexos $Zn(NH_3)^{2+}$ ($\beta_1 = 10^{2,18}$), $Zn(NH_3)_2^{2+}$ ($\beta_2 = 10^{4,43}$), $Zn(NH_3)_3^{2+}$ ($\beta_3 = 10^{6,74}$) e $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ($\beta_4 = 10^{8,70}$). A forma apropriada da Equação 11-16 para este caso é dada por

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4}$$
 (11-17)

A Equação 11-17 permite calcular qual a fração de zinco que se encontra sob a forma de Zn^{2+} . Substituindo-se nesta equação o valor da concentração $[L] = 0,10$ M e os quatro valores de β , podemos calcular que $\alpha_{Zn^{2+}} = 1,8 \times 10^{-5}$. Este resultado significa que na presença de uma solução de NH_3 0,10 M existe muito pouco Zn^{2+} livre.

Teste a Você Mesmo: Determine $\alpha_{Zn^{2+}}$ se a concentração de NH_3 livre, não protonada, é 0,02 M. (Resposta: 0,007 2)

BOXE 11-2 A Hidrólise de Íons Metálicos Diminui o Valor da Constante de Formação Efetiva de Complexos com EDTA

A Equação 11-18 define o valor da constante de formação efetiva (condicional) de um complexo com EDTA como sendo o produto da constante de formação, K_f , vezes o valor da fração do metal que se encontra na forma M^{m+} , vezes o valor da fração do EDTA que se encontra na forma Y^{4-} : $K_f' = \alpha_{M^{m+}} \alpha_{Y^{4-}} K_f$. A Tabela 11-1 nos mostra como o valor de $\alpha_{Y^{4-}}$ aumenta com a elevação do pH, atingindo um valor praticamente igual a 1 em torno de pH 11.

Na Seção 11-3, não usamos um agente de complexação auxiliar e, por isso, presumimos que $\alpha_{M^{m+}} = 1$. Na realidade, os íons metálicos reagem com a água formando espécies $M(OH)_n$. Combinações de pH e íon metálico foram selecionadas, na Seção 11-3, de maneira que a hidrólise a $M(OH)_n$ fosse desprezível. Essas condições são fáceis de encontrar para a maioria dos íons M^{2+} , mas não para íons M^{3+} ou íons M^{4+} . Mesmo em soluções ácidas, o íon Fe^{3+} sofre hidrólise, produzindo as espécies $Fe(OH)^{2+}$ e $Fe(OH)_2^{+}$.¹⁸ (No Apêndice I encontramos os valores das constantes de formação para complexos com a espécie hidróxido.) O gráfico a seguir mostra que $\alpha_{Fe^{3+}}$ se aproxima de 1 na faixa de pH entre 1 e 2 ($\log \alpha_{Fe^{3+}} \approx 0$), mas diminui quando ocorre a hidrólise. Em pH 5, a fração de $Fe(III)$ na forma do íon Fe^{3+} é de $\sim 10^{-5}$.

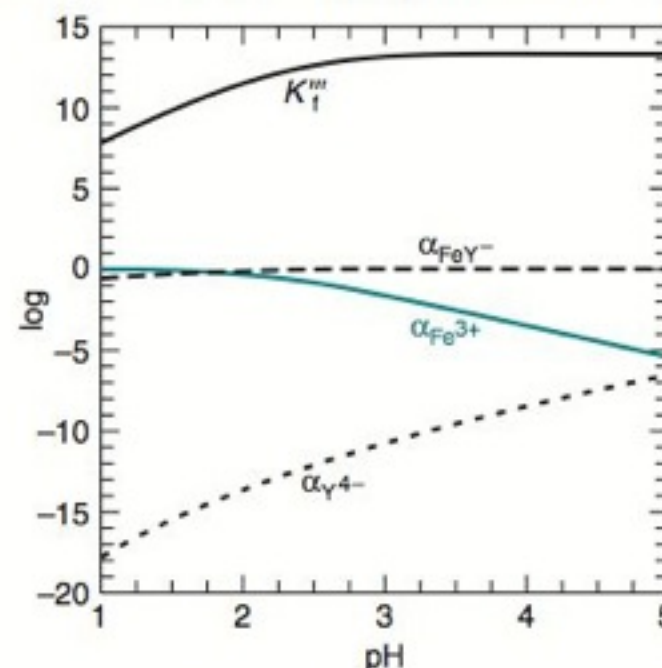
O valor da constante de formação efetiva do FeY^- , no gráfico, é uma consequência de três contribuições:

$$K_f' = \frac{\alpha_{Fe^{3+}} \alpha_{Y^{4-}}}{\alpha_{FeY^-}} K_f$$

Com o aumento do pH, o valor de $\alpha_{Y^{4-}}$ aumenta, o que causa o aumento de K_f' . Quando o pH aumenta, ocorre a hidrólise do íon metálico, de modo que $\alpha_{Fe^{3+}}$ diminui. O aumento de $\alpha_{Y^{4-}}$ por sua vez, é cancelado pela diminuição do $\alpha_{Fe^{3+}}$ e, por isso, o valor de K_f' é praticamente constante em valores de pH acima de 3.

A terceira contribuição para o valor de K_f' é α_{FeY^-} , que vem a ser a fração do complexo de EDTA na forma FeY^- . Em pH baixo, parte do complexo recebe um próton, formando $FeHY$, o que diminui o valor de α_{FeY^-} em valores de pH próximos a 1. Na faixa de pH entre 2 e 5, α_{FeY^-} é praticamente constante com um valor igual a 1. Em soluções neutras e básicas, formam-se espécies complexas como $Fe(OH)Y^{2-}$ e $[Fe(OH)Y]_2^{4-}$, e o valor de α_{FeY^-} diminui.

Informação importante a ser lembrada: Neste livro, vamos nos restringir às situações em que não há hidrólise e o valor de $\alpha_{M^{m+}}$ é deliberadamente controlado pela adição de um ligante auxiliar. Em termos práticos, a hidrólise das espécies M^{m+} e MY influencia a maioria das titulações com EDTA e torna a análise teórica do problema mais difícil que os propósitos deste capítulo.



Contribuições dos valores de $\alpha_{Y^{4-}}$, $\alpha_{Fe^{3+}}$ e α_{FeY^-} para o valor da constante de formação efetiva da espécie FeY^- . As curvas foram calculadas, considerando-se as espécies H_6Y^{2+} , H_5Y^+ , H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} , Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, FeY^- e $FeHY$.

Titulações com EDTA Feitas na Presença de um Agente Complexante Auxiliar

Consideremos uma titulação de Zn^{2+} por EDTA em presença de NH_3 . Neste caso, a extensão da Equação 11-6 requer uma nova constante de formação condicional para levar em conta o fato de que somente parte do EDTA está na forma de Y^{4-} e somente parte do zinco, não ligado ao EDTA, está na forma do íon Zn^{2+} :

$$K_f'' = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} \alpha_{\text{Y}^{4-}} K_f \quad (11-18)$$

Nessa expressão, o valor de $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$ é dado pela Equação 11-17 e o valor de $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ pela Equação 11-4. Para valores definidos de pH e de $[\text{NH}_3]$, podemos calcular K_f'' e continuar com os cálculos de titulação como foi feito na Seção 11-3, substituindo K_f'' por K_f' . Uma hipótese a ser considerada para esse procedimento é que o EDTA é um agente complexante muito mais forte que a amônia. Dessa maneira, todo o EDTA adicionado liga-se ao íon Zn^{2+} , até que todo esse íon metálico seja consumido.

K_f'' é a constante de formação efetiva para um determinado valor de pH e para uma determinada concentração do agente de complexação auxiliar. O Boxe 11-2 descreve a influência da hidrólise do íon metálico no valor da constante de formação efetiva.

EXEMPLO Titulação com EDTA na Presença de Amônia

Consideremos a titulação de 50,0 mL de uma solução de Zn^{2+} $1,00 \times 10^{-3}$ M com uma solução de EDTA $1,00 \times 10^{-3}$ M, em pH 10,00, na presença de NH_3 0,10 M. (Esta é a concentração de NH_3 . A espécie NH_4^+ também está presente em solução.) O ponto de equivalência é em 50,0 mL. Calcule o valor de pZn^{2+} após a adição de 20,0; 50,0 e 60,0 mL de EDTA.

Solução Na Equação 11-17, constatamos que $\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1,8 \times 10^{-5}$. A Tabela 11-1 nos diz que $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 0,30$. Utilizando o valor de K_f dado pela Tabela 11-2, temos que a constante de formação condicional é

$$K_f'' = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} \alpha_{\text{Y}^{4-}} K_f = (1,8 \times 10^{-5})(0,30)(10^{16,5}) = 1,7 \times 10^{11}$$

(a) *Antes do ponto de equivalência – 20,0 mL:* Como o ponto de equivalência é 50,0 mL, a fração de Zn^{2+} restante é 30,0/50,0. O fator de diluição é 50,0/70,0. Assim, a concentração de zinco não ligada ao EDTA é

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = \left(\frac{30,0}{50,0} \right) (1,00 \times 10^{-3} \text{ M}) \left(\frac{50,0}{70,0} \right) = 4,3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Entretanto, quase todo o zinco não ligado ao EDTA está ligado ao NH_3 . A concentração de Zn^{2+} livre é

$$\begin{aligned} [\text{Zn}^{2+}] &= \alpha_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+}} = (1,8 \times 10^{-5})(4,3 \times 10^{-4}) = 7,7 \times 10^{-9} \text{ M} \\ \Rightarrow \text{pZn}^{2+} &= -\log[\text{Zn}^{2+}] = 8,11 \end{aligned}$$

É importante, após este cálculo, fazermos uma verificação. O produto $[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ é $[10^{-8,11}][10^{-4,00}]^2 = 10^{-16,11}$, não excede o valor do produto de solubilidade do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{ps}} = 10^{-15,52}$).

(b) *No ponto de equivalência – 50,0 mL:* No ponto de equivalência, o fator de diluição é 50,0/100,0, então $[\text{ZnY}^{2-}] = (50,0/100,0)(1,00 \times 10^{-3} \text{ M}) = 5,00 \times 10^{-4} \text{ M}$. Podemos então construir uma tabela de concentrações:

	$C_{\text{Zn}^{2+}}$	+	EDTA	\rightleftharpoons	ZnY^{2-}
Concentração inicial (M)	0		0		$5,00 \times 10^{-4}$
Concentração final (M)	x		x		$5,00 \times 10^{-4} - x$

$$\begin{aligned} K_f'' &= 1,7 \times 10^{11} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[C_{\text{Zn}^{2+}}][\text{EDTA}]} = \frac{5,00 \times 10^{-4} - x}{x^2} \\ \Rightarrow x &= C_{\text{Zn}^{2+}} = 5,4 \times 10^{-8} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Zn}^{2+}] &= \alpha_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+}} = (1,8 \times 10^{-5})(5,4 \times 10^{-8}) = 9,7 \times 10^{-13} \text{ M} \\ \Rightarrow \text{pZn}^{2+} &= -\log[\text{Zn}^{2+}] = 12,01 \end{aligned}$$

(c) *Após o ponto de equivalência – 60,0 mL:* Praticamente todo o zinco presente encontra-se na forma de ZnY^{2-} . Com um fator de diluição de 50,0/110,0, para o zinco, temos

$$[\text{ZnY}^{2-}] = \left(\frac{50,0}{110,0} \right) (1,00 \times 10^{-3} \text{ M}) = 4,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

A partir da Equação 11-15 temos que $[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+}}$.

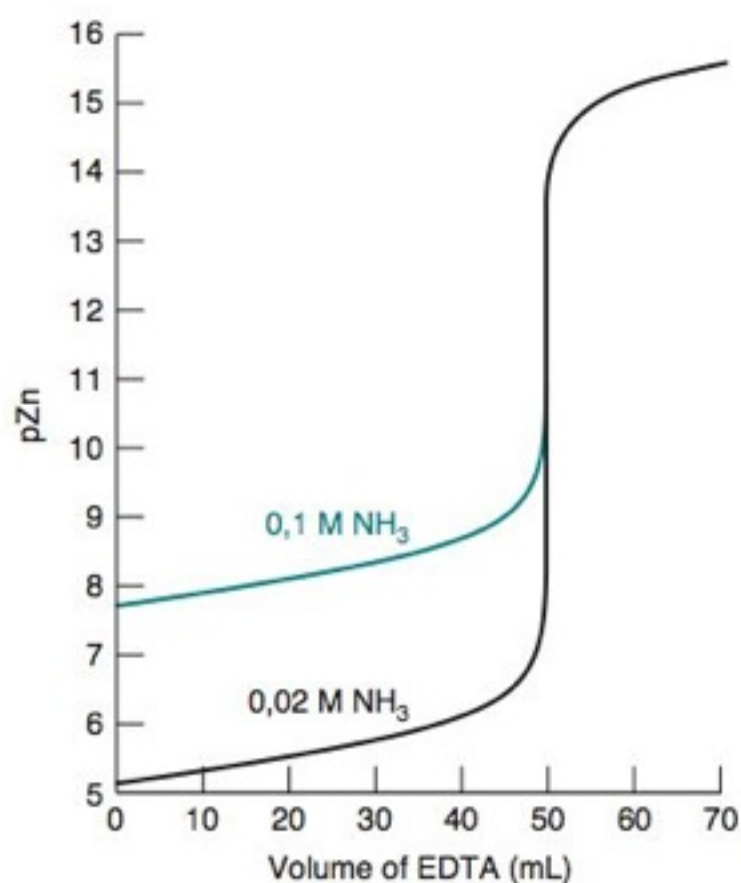


FIGURA 11-14 Curvas de titulação para a reação de 50,0 mL de uma solução de Zn^{2+} $1,00 \times 10^{-3}$ M com uma solução de EDTA $1,00 \times 10^{-3}$ M em pH 10,00 na presença de duas concentrações diferentes de NH_3 .

Conhecemos também a concentração do excesso de EDTA, cujo fator de diluição é 10,0/110,0:

$$[\text{EDTA}] = \left(\frac{10,0}{110,0} \right) (1,00 \times 10^{-3} \text{ M}) = 9,1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Uma vez que conhecemos os valores de $[\text{ZnY}^{2-}]$ e de $[\text{EDTA}]$, podemos usar a expressão da constante de equilíbrio para calcularmos o valor de $[\text{Zn}^{2+}]$:

$$\frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{EDTA}]} = \alpha_{Y^{4-}} K_f = K_f' = (0,30)(10^{16,5}) = 9,5 \times 10^{15}$$

$$\frac{[4,5 \times 10^{-4}]}{[\text{Zn}^{2+}][9,1 \times 10^{-5}]} = 9,5 \times 10^{15} \Rightarrow [\text{Zn}^{2+}] = 5,3 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pZn}^{2+} = 15,28$$

Observe que após o ponto de equivalência, o problema deixa de depender da presença de NH_3 , pois conhecemos as concentrações do ZnY^{2-} e do EDTA.

Teste a Você Mesmo: Determine pZn^{2+} após adicionar 30,0 mL e 51,0 mL de EDTA. (**Resposta:** 8,35, 14,28)

A Figura 11-14 compara as curvas de titulação calculadas para o Zn^{2+} na presença de diferentes concentrações de agente de complexação auxiliar. Quanto maior a concentração de NH_3 , menor a variação do valor de pZn^{2+} próximo ao ponto de equivalência. A quantidade de ligante auxiliar tem que ser mantida abaixo do nível que altera a visualização do ponto final da titulação. A Prancha 5 do Encarte em Cores mostra o aspecto de uma solução de Cu^{2+} -amônia, durante uma titulação com EDTA.

Métodos para a determinação do ponto final:

1. O uso de indicadores para íons metálicos
2. Através de um eletrodo de mercúrio
3. Com um eletrodo íon-seletivo
4. Com um eletrodo de vidro (pH)

11-6 Indicadores para Íons Metálicos

A técnica mais comum para detectar o ponto final em titulações com EDTA é usar um indicador para íons metálicos. Outras possibilidades incluem um eletrodo de mercúrio (Figura 11-10 e Exercício 14-B) e um eletrodo íon-seletivo (Seção 14-6). Um eletrodo de pH também pode ser utilizado para acompanhar o andamento de uma titulação feita em solução não tamponada, pois a espécie H_2Y^{2-} libera 2 íons H^+ quando forma um complexo metálico.

DEMONSTRAÇÃO 11-1 Mudanças de Cor em Indicadores para Íons Metálicos

Esta demonstração exemplifica a mudança de cor associada à Reação 11-19 e mostra como um segundo corante pode ser adicionado para produzir uma mudança de cor mais facilmente detectável.

SOLUÇÕES-ESTOQUE

Tampão (pH 10,0): Adicione 142 mL de uma solução aquosa concentrada de amônia (14,5 M) a 17,5 g de cloreto de amônio e dilua com água a 250 mL.

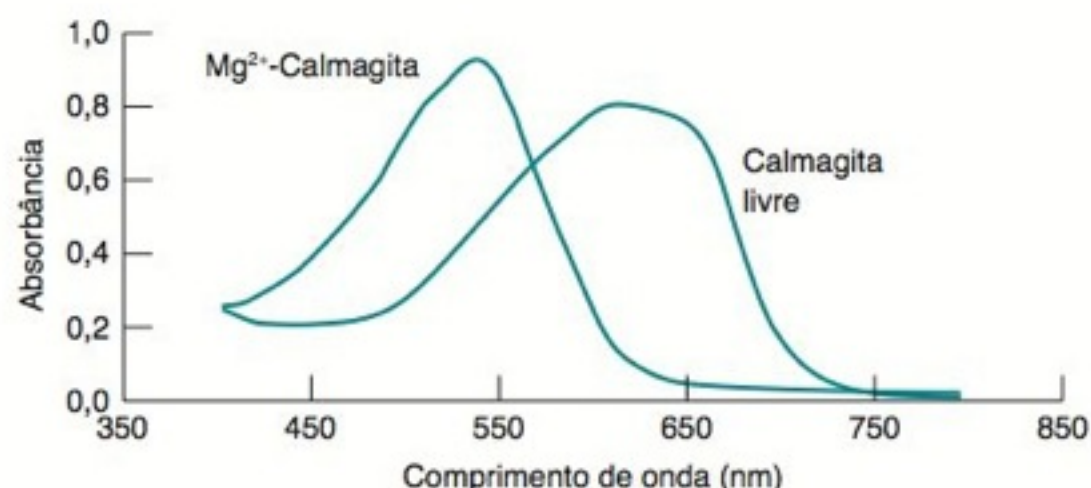
MgCl_2 : 0,05 M

EDTA: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M

Prepare uma solução contendo 25 mL da solução de MgCl_2 , 5 mL de tampão e 300 mL de água. Adicione seis gotas do indicador Negro de eriocromo T ou Calmagita (Tabela 11-3) e titule com a solução de EDTA. Observe a mudança de cor da solução de vermelho-vinho para um azul pálido no ponto final da titulação (Prancha 6a do Encarte em Cores). A variação espectroscópica, acompanhando a mudança de cor, é mostrada na figura a seguir.

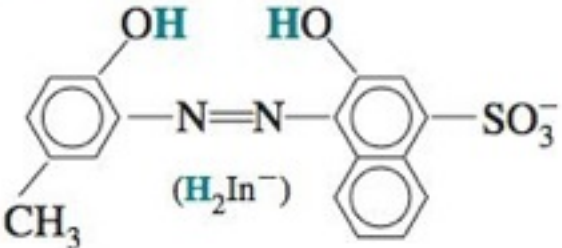
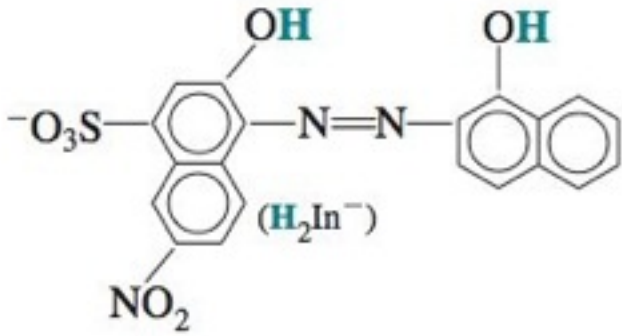
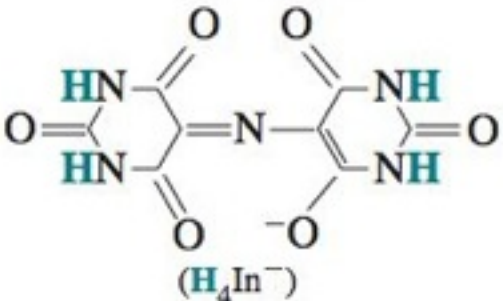
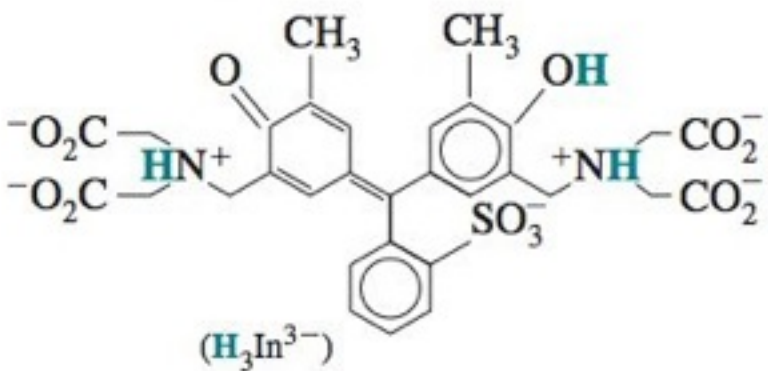
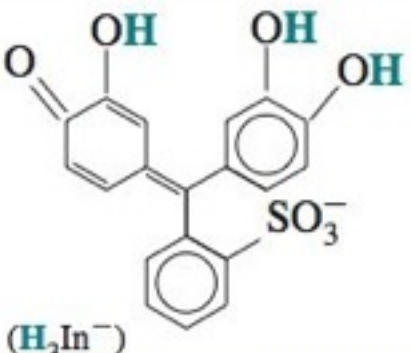
Para algumas pessoas, a mudança de cor do indicador não é tão nítida quanto desejável. As cores podem ser afetadas pela

adição de um corante “inerte”, cuja cor muda a aparência da solução antes e depois da titulação. A adição de 3 mL de vermelho de metila (Tabela 10-3) (ou muitos outros corantes amarelos) produz uma cor laranja antes do ponto final e uma cor verde após o ponto final. Essa sequência de cores é mostrada na Prancha 6b do Encarte em Cores.



Espectro visível de Calmagita- Mg^{2+} e Calmagita livre em tampão amoniacal, em pH 10. [De C. E. Dahm, J. W. Hall e B. E. Mattioni, "A Laser Pointer-Based Spectrometer for Endpoint Detection of EDTA Titrations", *J. Chem. Ed.* **2004**, 81, 1787.]

TABELA 11-3 Indicadores mais comuns para íons metálicos

Nome	Estrutura	pK_a	Cor do indicador livre	Cor do complexo com o íon metálico
Calmagita		$pK_2 = 8,1$ $pK_3 = 12,4$	H_2In^- vermelho HIn^{2-} azul In^{3-} laranja	Vermelho-vinho
Negro de eriocromo T		$pK_2 = 6,3$ $pK_3 = 11,6$	H_2In^- vermelho HIn^{2-} azul In^{3-} laranja	Vermelho-vinho
Murexida		$pK_2 = 9,2$ $pK_3 = 10,9$	H_4In^- vermelho-violeta H_3In^{2-} violeta H_2In^{3-} azul	Amarelo (com Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}); vermelho com Ca^{2+}
Alaranjado de xilenol		$pK_2 = 2,32$ $pK_3 = 2,85$ $pK_4 = 6,70$ $pK_5 = 10,47$ $pK_6 = 12,23$	H_5In^- amarelo H_4In^{2-} amarelo H_3In^{3-} amarelo H_2In^{4-} violeta HIn^{5-} violeta In^{6-} violeta	Vermelho
Violeta de pirocatecol		$pK_1 = 0,2$ $pK_2 = 7,8$ $pK_3 = 9,8$ $pK_4 = 11,7$	H_4In vermelho H_3In^- amarelo H_2In^{2-} violeta HIn^{3-} vermelho-roxo	Azul

PREPARAÇÃO E ESTABILIDADE:

Calmagita: 0,05 g/100 mL de H_2O . A solução é estável, no escuro, por um ano.

Negro de eriocromo T: Dissolva 0,1 g do sólido em 7,5 mL de trietanolamina mais 2,5 mL de etanol absoluto. A solução é estável por meses e é melhor ser utilizada em titulações com pH acima de 6,5.

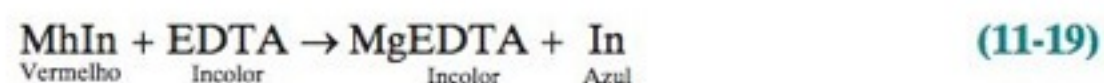
Murexida: pulverize 10 mg de murexida com 5 g de NaCl em um gral limpo. Use 0,2-0,4 g da mistura para cada titulação.

Alaranjado de xilenol: 0,5 g/100 mL de H_2O . A solução é estável indefinidamente.

Violeta de pirocatecol: 0,1 g/100 mL. A solução é estável por várias semanas.

Os **indicadores para íons metálicos** (Tabela 11-3) são compostos cuja cor varia quando se ligam a um íon metálico. Para que um indicador funcione de maneira eficaz, ele deve se ligar ao metal mais fracamente que o EDTA.

Um exemplo típico de análise quantitativa é a titulação de Mg^{2+} com EDTA, em pH 10, usando-se como indicador a Calmagita.



Um indicador deve liberar o íon metálico para o EDTA.

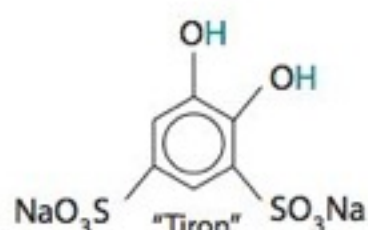
No início do experimento, uma pequena quantidade de indicador (In) é adicionada à solução incolor de Mg^{2+} para formar um complexo vermelho. Quando o EDTA é adicionado, ele reage primeiro com o Mg^{2+} livre, incolor. Quando todo o Mg^{2+} livre for consumido, o último EDTA adicionado antes do ponto de equivalência desloca o indicador do complexo vermelho, $MgIn$. A mudança do vermelho do $MgIn$ para o azul do In não ligado sinaliza o ponto final da titulação (Demonstração 11-1).

A maioria dos indicadores de íons metálicos é também um indicador ácido-base, com os seus valores de pK_a listados na Tabela 11-3. Como a cor do indicador livre é dependente do pH, a maioria dos indicadores pode ser usada apenas em certas faixas definidas de pH. Por exemplo, o alaranjado de xilenol varia do amarelo ao vermelho quando se liga a um íon metálico em pH 5,5. Esta é uma variação de cor fácil de se observar. Em pH 7,5, a mudança de cor é do violeta para o vermelho, sendo mais difícil de ser visualizada a olho nu. Um espectrofotômetro pode ser utilizado para medir as variações de cor no ponto final da titulação. Entretanto, é mais conveniente que o processo possa ser acompanhado visualmente. A Figura 11-15 mostra as faixas de pH em que diferentes íons metálicos podem ser titulados e quais os indicadores adequados para cada caso.

FIGURA 11-15 Um guia para a titulação de íons metálicos comuns com EDTA. No gráfico, as regiões claras mostram em que faixa de pH a reação com EDTA é quantitativa. As regiões escuras indicam a faixa de pH onde é necessário adicionar-se um agente de complexação auxiliar para evitar que o íon metálico precipite. A Calmagita é mais estável do que o Negro de eriocromo T (EB) e pode ser substituída pelo EB. [Adaptado de K. Ueno, "Guide for Selecting Conditions of EDTA Titrations", *J. Chem. Ed.* 1965, 42, 432.]

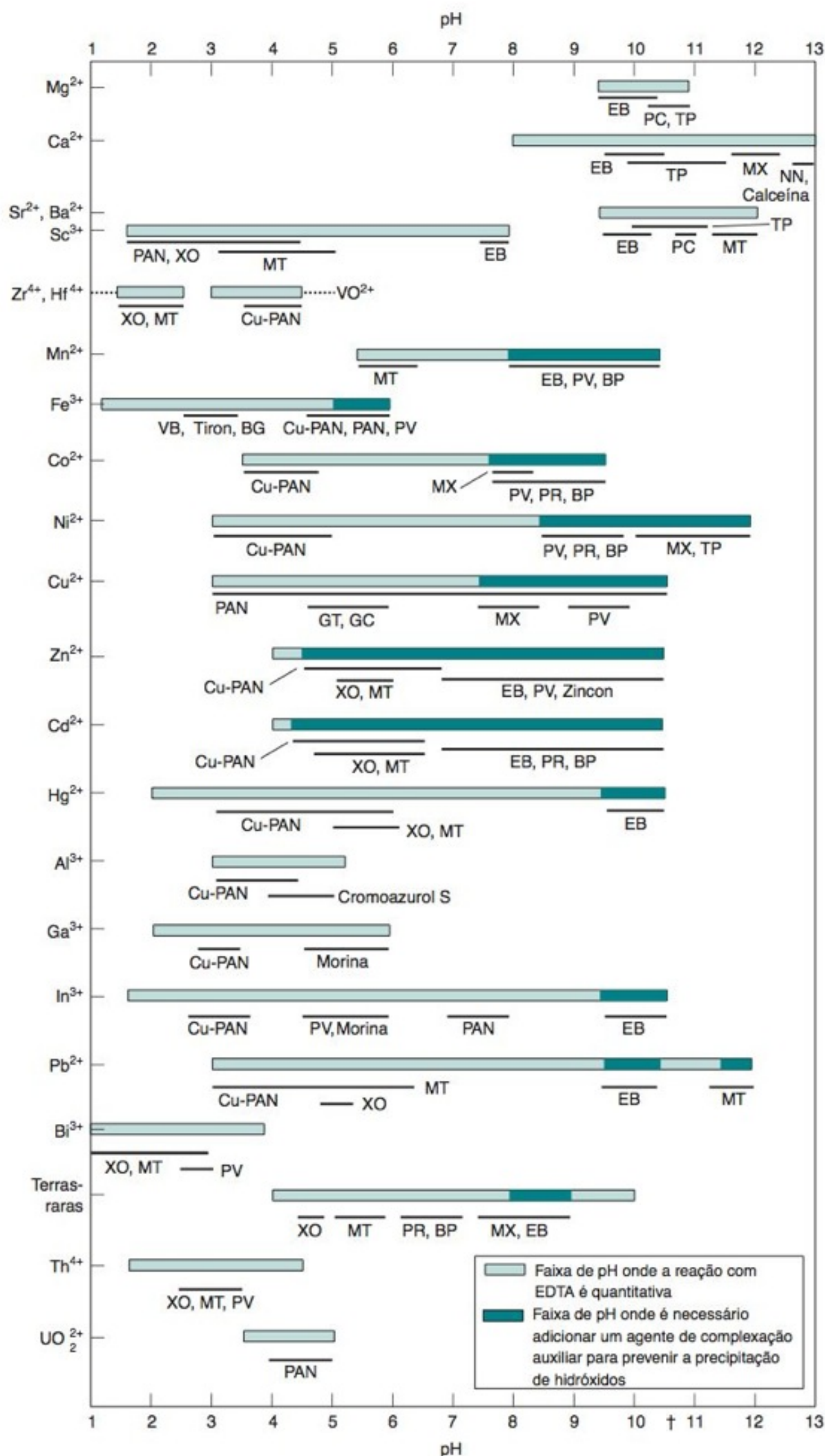
Abreviaturas para os indicadores:

BG, Leucobase verde de Bindschedler
BP, Vermelho de bromopirgalol
EB, Negro de eriocromo T
GC, Vermelho de glicinocresol
GT, Azul de glicinotimol
MT, Azul de metiltimol
MX, Murexida
NN, Corante de Patton & Reeder
PAN, Piridilazonaftol
Cu-PAN, PAN mais Cu-EDTA
PC, Complexona da o-Cresolftaleína
PR, Vermelho de pirogalol
PV, Violeta de pirocatecol
TP, Complexona da timolftaleína
VB, Base da varianina azul B
XO, Alaranjado de xilenol



O Tiron é um indicador para a titulação de Fe(II) com EDTA em pH 2-3 a 40°C. A cor muda do azul para o amarelo pálido.

$pK_4(OH) = 12,5$
 $pK_3(OH) = 7,6$



Para que um indicador possa ser usado em uma titulação de um metal com EDTA, ele deverá ser capaz de liberar o seu íon metálico para ser complexado pelo EDTA. Se um metal não se dissocia livremente de um indicador, dizemos que o metal **bloqueia** o indicador. O negro de eriocromo T é bloqueado pelos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} e Al^{3+} e, por isso, não pode ser usado para a *titulação direta* desses metais. Nesse caso, podemos utilizar uma *titulação de retorno*. Por exemplo, um excesso de EDTA padrão é adicionado a uma amostra contendo Cu^{2+} . Adiciona-se então o indicador e o excesso de EDTA é titulado com uma solução de Mg^{2+} .

Questão Qual será a mudança de cor quando fazemos uma titulação de retorno?

11-7 Técnicas de Titulação com EDTA

Como muitos elementos podem ser analisados pela titulação com EDTA, há uma extensa literatura com procedimentos que apresentam muitas variações do procedimento básico.^{16,21}

Titulação Direta

Em uma **titulação direta**, o analito é titulado com uma solução padrão de EDTA. O analito é tamponado em um pH apropriado, no qual a constante de formação condicional para o complexo metal-EDTA é grande e a cor do indicador livre é bem diferente da cor do complexo metal-indicador.

Agentes de complexação auxiliar, tais como amônia, tartarato, citrato ou trietanolamina, podem ser empregados para evitar que o íon metálico precipite na ausência de EDTA. Por exemplo, a titulação direta do Pb^{2+} é feita em tampão amoniacal, em pH 10, na presença de tartarato, que complexa o íon metálico e não permite que ele precipite como $\text{Pb}(\text{OH})_2$. O complexo chumbo-tartarato deve ser menos estável que o complexo chumbo-EDTA ou a titulação não será possível.

Titulação de Retorno

Em uma **titulação de retorno**, um excesso conhecido de uma solução de EDTA é adicionado ao analito. O excesso de EDTA é então titulado com uma solução-padrão de um segundo íon metálico. Uma titulação de retorno é necessária caso o analito precipite na ausência do EDTA, se ele reage muito lentamente com o EDTA sob as condições de titulação ou se ele bloqueia o indicador. O íon metálico usado na titulação de retorno não deve deslocar o complexo formado pelo íon metálico que está sendo analisado com EDTA.



Fitorremediação.^{19,20} Um enfoque para remover metais tóxicos de solos contaminados é cultivar plantas que acumulam de 1 a 15 g de metal/g de massa seca de planta. A planta é colhida para remover metais como Pb, Cd e Ni. A fitorremediação é fortemente favorecida pela adição de EDTA, que solubiliza metais normalmente insolúveis. Infelizmente, a chuva espalha os complexos solúveis de metal-EDTA através do solo, de modo que a fitorremediação é limitada aos locais onde o contato com a água de chuva é bloqueado ou onde a lixiviação não é importante. O quelato natural EDDS dissolve os metais e é biodegradado antes de ser espalhado para muito longe.

EXEMPLO Uma Titulação de Retorno

O Ni^{2+} pode ser analisado por uma titulação de retorno usando-se uma solução-padrão de Zn^{2+} , em pH 5,5, com o indicador alaranjado de xilenol. Uma solução contendo 25,00 mL de uma solução de Ni^{2+} em HCl diluído é tratada com 25,00 mL de uma solução de Na_2EDTA 0,052 83 M. A solução é neutralizada com NaOH, e o pH é ajustado para 5,5 com o tampão de acetato. A solução torna-se amarela quando algumas gotas do indicador são adicionadas. A titulação com uma solução de Zn^{2+} 0,022 99 M consumiu 17,61 mL da solução de EDTA para atingir a cor vermelha no ponto final. Qual é a molaridade do Ni^{2+} na solução desconhecida?

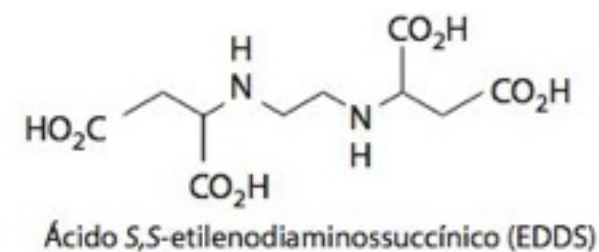
Solução A solução desconhecida foi tratada com 25,00 mL de uma solução de EDTA 0,052 83 M, que contém $(25,00 \text{ mL})(0,052 83 \text{ M}) = 1,320 8 \text{ mmol}$ de EDTA. A titulação de retorno consumiu $(17,61 \text{ mL})(0,022 99 \text{ M}) = 0,404 9 \text{ mmol}$ de Zn^{2+} . Como 1 mol de EDTA reage com 1 mol de qualquer íon metálico, temos

$$1,320 8 \text{ mmol de EDTA} - 0,404 9 \text{ mmol de Zn}^{2+} = 0,915 9 \text{ mmol de Ni}^{2+}$$

A concentração de Ni^{2+} é $0,915 9 \text{ mmol}/25,00 \text{ mL} = 0,036 64 \text{ M}$.

Teste a Você Mesmo Se a titulação de retorno consumiu 13,00 mL de Zn^{2+} , qual era a concentração original de Ni^{2+} ? (**Resposta:** 0,040 88 M)

Uma titulação de retorno com EDTA evita a precipitação do analito. Por exemplo, o Al^{3+} precipita como $\text{Al}(\text{OH})_3$, em pH 7, na ausência de EDTA. Uma solução ácida de Al^{3+} pode ser tratada com um excesso de EDTA, ajustado o pH para 7–8 com acetato de sódio,



A *dureza* é a concentração total de íons alcalino-terrosos (Grupo 2) na água, que são principalmente Ca^{2+} e Mg^{2+} , presentes na água. A dureza é normalmente expressa como o número miligramas de CaCO_3 por litro. Assim, se $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, queremos dizer que a dureza é 100 mg de $\text{CaCO}_3 = 1 \text{ mmol}$ de CaCO_3 . Uma água cuja dureza é menor que 60 mg CaCO_3 por litro é considerada “mole”. Se a dureza estiver acima de 270 mg/L, a água é considerada “dura”.

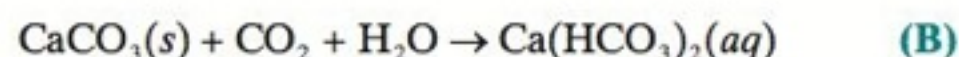
A água dura reage com o sabão para formar coágulos insolúveis:



Quando a água é dura, o sabão tem de consumir todo o Ca^{2+} e Mg^{2+} antes que ela possa ser útil para limpeza. A água dura, quando evapora, deixa depósitos sólidos em tubulações conhecidos como *crostas*. Entretanto, não se acredita que a água dura seja insalubre. A dureza é benéfica na água para irrigação, pois os íons alcalino-terrosos tendem a *flocular* (causar a agregação) partículas coloidais no solo, provocando assim um aumento da permeabilidade do solo à água. A água mole é adequada para prepararmos materiais como o concreto, o gesso e o cimento.

Para medir a dureza, a água é tratada com ácido ascórbico para reduzir o Fe^{3+} presente a Fe^{2+} e com cianeto para mascarar Fe^{2+} , Cu^+ e vários outros íons metálicos presentes em pequenas quantidades. A titulação com EDTA em pH 10, utilizando-se tampão NH_3 , permite determinar a concentração total de Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na água. A concentração de Ca^{2+} pode ser determinada separadamente se a titulação for feita em pH 13, sem a presença de tampão amoniacal. Neste pH, o Mg(OH)_2 precipita e se torna inacessível ao EDTA. As interferências causadas por muitos íons metálicos podem ser reduzidas pela escolha correta dos indicadores.²³

Os carbonatos insolúveis são convertidos em bicarbonatos solúveis, pelo excesso de dióxido de carbono:

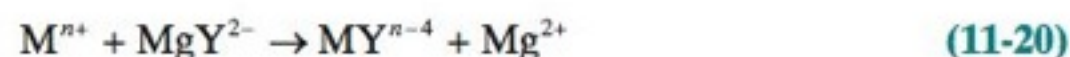


O aquecimento converte bicarbonato em carbonato (pela eliminação de CO_2) e leva a precipitação de uma crosta sólida de CaCO_3 que bloqueia tubulações de caldeiras. A fração de dureza causada pelo $\text{Ca(HCO}_3)_2(aq)$ é chamada de *dureza temporária*, pois essa presença de cálcio é eliminada por aquecimento (precipitando na forma de CaCO_3). A dureza resultante de outros sais (principalmente CaSO_4 dissolvido) é chamada de *dureza permanente*, pois não é removida por aquecimento.

e aquecida à ebulição para garantir a complexação total do íon, na forma estável e solúvel Al(EDTA)^- . A solução é então esfriada, adiciona-se o indicador Calmagita e se faz a titulação de retorno, com uma solução-padrão de Zn^{2+} .

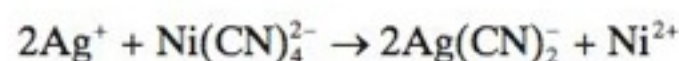
Titulação por Deslocamento

Para íons metálicos, como o Hg^{2+} , que não têm um indicador satisfatório, uma **titulação de deslocamento** pode ser exequível. Nesse caso, o Hg^{2+} é tratado com um excesso de Mg(EDTA)^{2-} para deslocar o Mg^{2+} , posteriormente titulado com uma solução-padrão de EDTA.



Neste caso, para que o deslocamento de Mg^{2+} a partir do Mg(EDTA)^{2-} seja possível, a constante de formação condicional do Hg(EDTA)^{2-} deve ser maior do que do K'_f para o Mg(EDTA)^{2-} , do contrário o Mg^{2+} não será deslocado do Mg(EDTA)^{2-} .

Não existe um indicador apropriado para o íon Ag^+ . Entretanto, o Ag^+ irá deslocar o Ni^{2+} do íon complexo tetracianoniquelato(II):



O Ni^{2+} liberado pode ser então titulado com EDTA para determinar a concentração do íon Ag^+ adicionado à amostra.

Titulação Indireta

Ânions que precipitam com certos íons metálicos podem ser analisados por EDTA através de **titulação indireta**. Por exemplo, o sulfato pode ser analisado pela precipitação com excesso de Ba^{2+} em pH 1. O $\text{BaSO}_4(s)$ é lavado e então fervido com um excesso de EDTA em pH 10 para solubilizar o Ba^{2+} como Ba(EDTA)^{2-} . O excesso de EDTA é titulado por retorno com uma solução-padrão de Mg^{2+} .

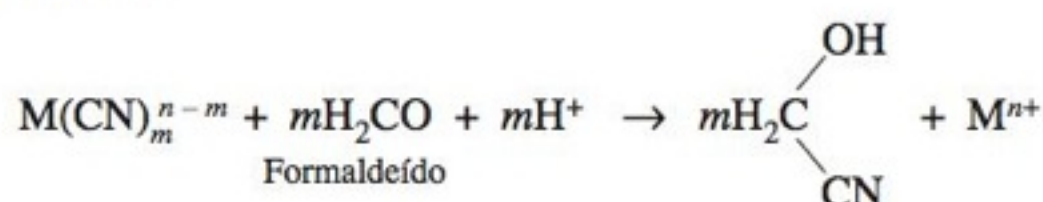
Outra possibilidade é a de precipitarmos um ânion com um excesso de íon metálico. O precipitado formado é filtrado, lavado e o excesso de íon metálico, presente no filtrado, é titulado com EDTA. Ânions como CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} e SO_4^{2-} podem ser determinados desse modo, por titulação indireta com EDTA.²²

Mascaramento

Um **agente de mascaramento** é um reagente que evita que algum componente do analito reaja com o EDTA. Por exemplo, o Al^{3+} , em uma mistura de Mg^{2+} e Al^{3+} , pode ser titulado mascarando-se primeiramente o Al^{3+} com F^- , restando então apenas o íon simples, Mg^{2+} livre, para reagir com o EDTA.

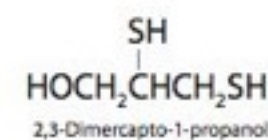
O cianeto mascara os íons Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , mas não os íons Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} ou Pb^{2+} . Quando se adiciona cianeto a uma solução contendo Cd^{2+} e Pb^{2+} , apenas o Pb^{2+} reage com o EDTA. (*Cuidado:* O cianeto libera o gás tóxico HCN quando se encontra em valores de pH inferiores a 11. Por isso, as soluções de cianeto devem ser sempre fortemente básicas e nunca devem ser manipuladas fora de uma capela.) O fluoreto mascara Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e Be^{2+} . (*Cuidado:* O HF, formado pelo íon F^- em soluções ácidas, é extremamente perigoso e nunca deve entrar em contato com a pele ou com os olhos. O HF pode não provocar dores imediatas, mas as áreas contaminadas devem ser imediatamente lavadas com água corrente em abundância e tratadas com um gel de gluconato de cálcio, que deve estar disponível no laboratório *antes* de qualquer emergência deste tipo. No caso de acidentes com HF, as pessoas que forem prestar ajuda devem usar luvas de borracha para a sua proteção individual.) A trietanolamina mascara Al^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} ; e o 2,3-dimercapto-1-propanol mascara Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} .

Uma reação de **desmascaramento** libera o íon metálico que se encontra complexado pela ação de um agente de mascaramento. Os complexos de cianeto podem ser desmascarados com formaldeído:



A tioureia mascara o Cu^{2+} , reduzindo-o a Cu^+ e complexando o Cu^+ formado. O cobre pode ser liberado do complexo com a tioureia por oxidação com H_2O_2 . A seletividade produzida pelo mascaramento, pelo desmascaramento e pelo controle de pH permite que os componentes individuais de misturas complexas de íons metálicos possam ser analisados, separadamente, por titulação com EDTA.

O mascaramento é usado para evitar que a presença de uma espécie interfira na análise de uma outra espécie. O mascaramento não é restrito apenas às titulações com EDTA. O Boxe 11-3 descreve uma importante aplicação de uma reação de mascaramento.



Termos Importantes

ácido de Lewis	constante de estabilidade	desmascaramento	multidentado
agente de complexação auxiliar	constante de formação	efeito quelato	titulação complexométrica
agente de mascaramento	constante de formação condicional	indicador para íons metálicos	titulação de retorno
base de Lewis	constante de formação cumulativa	ligante quelante	titulação direta
bloqueio		monodentado	titulação indireta
			titulação por deslocamento

Resumo

Em uma titulação complexométrica, o analito e o titulante reagem entre si formando um íon complexo. A constante de equilíbrio para esta reação é chamada de constante de formação, K_f . Os ligantes quelantes (multidentados) formam complexos mais estáveis que os ligantes monodentados, pois a entropia de formação do complexo favorece mais a ligação de um ligante grande do que a de vários ligantes pequenos. Ácidos aminocarboxílicos sintéticos, como o EDTA, possuem um valor elevado para as constantes de ligação.

As constantes de formação para o EDTA são expressas em termos de $[\text{Y}^{4-}]$, embora existam seis formas protonadas de EDTA. Como a fração ($\alpha_{\text{Y}^{4-}}$) de EDTA livre na forma Y^{4-} depende do pH, definimos, convenientemente, uma constante de formação condicional (ou efetiva) como $K'_f = \alpha_{\text{Y}^{4-}} K_f = [\text{MY}^{n-4}]/[\text{M}^{n+}][\text{EDTA}]$. Esta constante descreve a reação hipotética $\text{M}^{n+} + \text{EDTA} \rightleftharpoons \text{MY}^{n-4}$, onde EDTA se refere a todas as formas do EDTA não ligadas a um íon metálico. Os cálculos de titulação complexométrica se dividem em três categorias. Quando um excesso de M^{n+} , sem reagir, está presente, o valor de pM é direta-

mente calculado pela equação $\text{pM} = -\log[\text{M}^{n+}]$. Quando um excesso de EDTA está presente, sabemos tanto o valor de $[\text{MY}^{n-4}]$ quanto de $[\text{EDTA}]$ e, então, $[\text{M}^{n+}]$ pode ser calculada a partir da constante de formação condicional. No ponto de equivalência, a condição $[\text{M}^{n+}] = [\text{EDTA}]$ nos permite calcular o valor da $[\text{M}^{n+}]$. Uma simples equação, desenvolvida para planilhas eletrônicas, pode ser aplicada a todas as três regiões da curva de titulação.

Quanto maior a constante de formação efetiva, mais acentuada é a da curva de titulação com EDTA. A adição de agentes de complexação auxiliares, que competem com o EDTA pelo íon metálico e que, portanto, diminuem a acentuação da curva de titulação, é frequentemente necessária para manter o íon metálico em solução. Os cálculos para uma solução contendo EDTA e para um agente de complexação auxiliar utilizam a constante de formação condicional $K''_f = \alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{Y}^{4-}} K'_f$, em que α_{M} é a fração de íon metálico livre não complexado pelo ligante auxiliar.

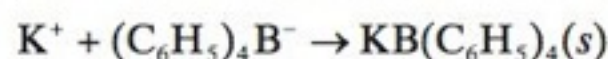
Para a determinação do ponto final de uma titulação complexométrica, usamos, normalmente, um indicador colorido para íons metálicos, ou um eletrodo de vidro, ou um eletrodo íon-se-

letivo ou um eletrodo de mercúrio. Em alguns casos, uma titulação direta pode não ser conveniente, pois o analito é instável, ou reage lentamente com o EDTA, ou não possui um indicador colorido que seja apropriado. Neste caso, uma titulação de retorno, com um excesso de EDTA, ou uma titulação de deslocamento

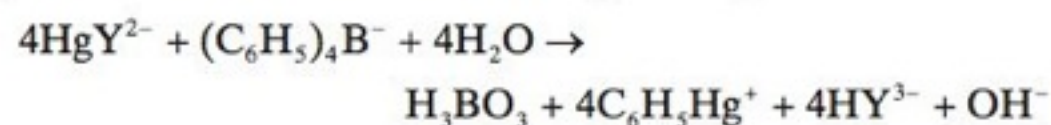
do Mg(EDTA)^{2-} , pode resolver o problema. Reações de mascaramento evitam interferências de espécies indesejáveis. Os procedimentos de titulação indireta com EDTA também são muito úteis para a determinação de vários ânions ou de outras espécies químicas que não reajam diretamente com o EDTA.

Exercícios

11-A. O íon potássio, em uma amostra de 250,0 ($\pm 0,1$) mL de água, foi precipitado com tetrafenilborato de sódio:



O precipitado foi filtrado, lavado, dissolvido em um solvente orgânico e tratado com excesso de Hg(EDTA)^{2-} :



O EDTA liberado foi titulado com 28,73 ($\pm 0,03$) mL de uma solução 0,043 7 ($\pm 0,000 1$) M de Zn^{2+} . Determine a concentração (e a incerteza absoluta) $[\text{K}^+]$ na amostra original.

11-B. Uma amostra desconhecida, com 25,00 mL, contendo os íons Fe^{3+} e Cu^{2+} , foi titulada, até o ponto final, com 16,06 mL de uma solução de EDTA 0,050 83 M. Uma alíquota de 50,00 mL, dessa mesma amostra, foi tratada com NH_4F para complexar o Fe^{3+} . O Cu^{2+} presente foi então reduzido e mascarado pela adição de tioureia. Após a adição de 25,00 mL de solução de EDTA 0,050 83 M, o Fe^{3+} foi liberado de seu complexo com o fluoreto e formou-se um complexo com EDTA. O excesso de EDTA consumiu 19,77 mL de uma solução de Pb^{2+} 0,018 83 M para atingir o ponto final, usando-se alaranjado de xilenol como indicador. Determine a concentração $[\text{Cu}^{2+}]$ na amostra desconhecida.

11-C. Calcule o pCu^{2+} (até a segunda casa decimal) em cada um dos seguintes pontos de uma titulação de 50,0 mL de solução de EDTA 0,040 0 M com uma solução de $\text{Cu(NO}_3)_2$ 0,080 0 M, em pH 5,00: 0,1; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 24,0; 25,0; 26,0 e 30,0 mL. Construa, a partir desses dados, um gráfico de pCu^{2+} contra o volume de titulante.

11-D. Calcule a concentração de H_2Y^{2-} no ponto de equivalência no Exercício 11-C.

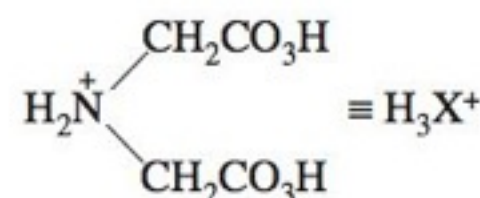
11-E. Suponha que uma solução de Mn^{2+} 0,010 0 M é titulada com uma solução de EDTA 0,005 00 M em pH 7,00.

(a) Qual é a concentração de Mn^{2+} livre no ponto de equivalência?

(b) Qual é o valor do quociente $[\text{H}_3\text{Y}^-]/[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ na solução quando a titulação se encontra, exatamente, a 63,7% do caminho até o ponto de equivalência?

11-F. Uma amostra contendo 20,0 mL de uma solução de Co^{2+} $1,00 \times 10^{-3}$ M, na presença de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0,10 M, em pH 9,00, foi titulada com uma solução de EDTA $1,00 \times 10^{-2}$ M. Usando as constantes de formação do Apêndice I para $\text{Co(C}_2\text{O}_4)_2$ e $\text{Co(C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, calcule o valor de pCo^{2+} para os seguintes volumes adicionados de EDTA: 0; 1,00; 2,00 e 3,00 mL. Consideraremos a concentração de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ como sendo constante em 0,10 M. Construa um gráfico de pCo^{2+} contra o volume, em mililitros, de EDTA adicionado.

11-G. O ácido iminodiacético forma complexos 2:1 com vários íons metálicos:



$$\alpha_{\text{X}^{2-}} = \frac{[\text{X}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{X}^+] + [\text{H}_2\text{X}] + [\text{HX}^-] + [\text{X}^{2-}]}$$

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{X}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuX}_2^{2-} \quad K = \beta_2 = 3,5 \times 10^{16}$$

Uma solução, com o volume de 25,0 mL, contendo ácido iminodiacético 0,120 M, tamponado em pH 7,00, foi titulada com 25,0 mL de uma solução de Cu^{2+} 0,050 0 M. Sabendo-se que $\alpha_{\text{X}^{2-}} = 4,6 \times 10^{-3}$, em pH 7,00, calcule a concentração de Cu^{2+} na solução resultante.

Problemas

EDTA

11-1. O que é efeito quelato?

11-2. Explique (em palavras) o que significa $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$. Calcule $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ para o EDTA em (a) pH 3,50 e (b) pH 10,50.

11-3. (a) Calcule o valor da constante de formação condicional para o Mg(EDTA)^{2-} , em pH 9,00.

(b) Determine a concentração de Mg^{2+} livre, em uma solução de $\text{Na}_2[\text{Mg(EDTA)}]$ 0,050 M, em pH 9,00.

11-4. Tampões para íons metálicos. Por analogia com um tampão de íon hidrogênio, um tampão de íon metálico tende a manter constante o valor da concentração de um determinado íon metálico em solução. Uma mistura do ácido HA e sua base conjugada A^- forma um tampão de íon hidrogênio, que mantém um valor de pH em solução definido pela equação $K_a = [\text{A}^-][\text{H}^+]/[\text{HA}]$. Uma mistura de CaY^{2-} e Y^{4-} funciona como um tampão de Ca^{2+} , tendo um comportamento definido pela equação $1/K'_f = [\text{EDTA}][\text{Ca}^{2+}]/[\text{CaY}^{2-}]$. Quantos gramas

de $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MF 372,23) devem ser misturados a 1,95 g de $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MF 200,12), em um balão volumétrico de 500 mL, para obtermos um tampão com valor de $\text{pCa}^{2+} = 9,00$, em pH 9,00?

11-5. Purificação por reprecipitação e espécies predominantes de ácidos polipróticos. Para uma análise isotópica de oxigênio em SO_4^{2-} para estudos geológicos, o SO_4^{2-} foi precipitado com excesso de Ba^{2+} .²⁴ Na presença de HNO_3 , o precipitado de BaSO_4 é contaminado por NO_3^- . O sólido pode ser purificado por lavagem, redissolução na ausência de HNO_3 e reprecipitação. Para purificação, 30 mg de cristais de BaSO_4 foram dissolvidos em 15 mL de DTPA 0,05 M (Figura 11-4) em NaOH 1 M, sob vigorosa agitação a 70°C. BaSO_4 foi reprecipitado pela adição de HCl 10 M gota a gota até obter pH 3-4 e a mistura foi deixada em repouso por 1 h. O sólido foi isolado por centrifugação, remoção da sua água-mãe e ressuspensão em água deionizada. A razão molar $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ foi reduzida de 0,25 no precipitado original para 0,001 no material purificado após dois ciclos de dissolução e reprecipitação. Qual é a espécie predominante de sulfato e

DTPA em pH 14 e pH 3? Explique por que BaSO_4 se dissolve em DTPA em NaOH 1 M e então reprecipita quando o pH é abaixado para 3-4.

Curvas de Titulação com EDTA

11-6. O íon M^{n+} (100,0 mL de uma solução 0,050 0 M do íon metálico, tamponado a pH 9,00) foi titulado com uma solução de EDTA 0,050 0 M.

- Qual é o volume equivalente, V_e , em mililitros?
- Calcule a concentração de M^{n+} quando $V = \frac{1}{2}V_e$.
- Que fração de EDTA livre está na forma Y^{4-} , em pH 9,00?
- A constante de formação (K_f) é $10^{12,00}$. Calcule o valor da constante de formação condicional $K'_f (= \alpha_{Y^{4-}} K_f)$.
- Calcule a concentração de M^{n+} quando $V = V_e$.
- Qual a concentração de M^{n+} quando $V = 1,100 V_e$?

11-7. Calcule o valor de pCo^{2+} para cada um dos seguintes pontos da titulação de 25,00 mL de uma solução de Co^{2+} 0,020 26 M por uma solução de EDTA 0,038 55 M, em pH 6,00:

- 12,00 mL
- V_e
- 14,00 mL.

11-8. Para a titulação de 25,0 mL de uma solução de MnSO_4 0,02 0 M, com uma solução de EDTA 0,010 0 M, tamponado em pH 8,00, calcule o valor de pMn^{2+} , nos volumes de EDTA adicionados que são vistos a seguir, e represente a curva de titulação:

- | | | |
|-------------|-------------|-------------|
| (a) 0 mL | (d) 49,0 mL | (g) 50,1 mL |
| (b) 20,0 mL | (e) 49,9 mL | (h) 55,0 mL |
| (c) 40,0 mL | (f) 50,0 mL | (i) 60,0 mL |

11-9. Usando os mesmos volumes do Problema 11-8, calcule o valor de pCa^{2+} para a titulação, em pH 10,00, de 25,00 mL de uma solução de EDTA 0,020 00 M por uma solução de CaSO_4 0,010 00 M.

11-10. Calcule a molaridade do HY^{3-} em uma solução preparada pela mistura de 10,00 mL de uma solução de VOSO_4 0,010 0 M, 9,90 mL de uma solução de EDTA 0,010 0 M, e 10,0 mL de uma solução-tampão para pH 4,00.

11-11. *Titulação de um íon metálico com EDTA.* Use a Equação 11-11 para calcular as curvas de pM contra mL de EDTA adicionado, para a titulação de 10,00 mL de uma solução de M^{2+} 1,00 mM (= Cd^{2+} ou Cu^{2+}) com uma solução 10,0 mM de EDTA, em pH 5,00. Represente ambas as curvas em um único gráfico.

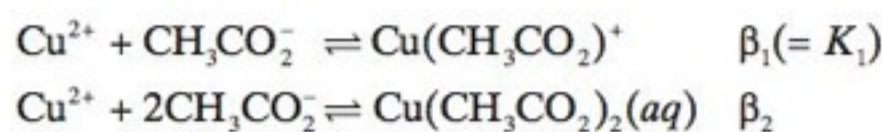
11-12. *Efeito do pH na titulação por EDTA.* Use a Equação 11-11 para calcular as curvas de pCa^{2+} contra o volume, em mL, de EDTA adicionado, para a titulação de 10,00 mL de uma solução de Ca^{2+} 1,00 mM por uma solução de EDTA 1,00 mM, em pH 5,00; 6,00; 7,00; 8,00 e 9,00. Represente todas as curvas em um único gráfico e compare seus resultados com os da Figura 11-10.

11-13. *Titulação de EDTA com um íon metálico.* Use a Equação 11-12 para reproduzir os resultados do Exercício 11-C.

Agentes de Complexação Auxiliares

11-14. Explique a finalidade de usar-se um agente de complexação auxiliar, exemplificando com um caso típico.

11-15. De acordo com o Apêndice I, o íon Cu^{2+} forma dois complexos com o íon acetato:



(a) Encontre o valor de K_2 para a reação a seguir a partir dos dados do Boxe 6-2.



(b) Consideremos 1,00 L de uma solução preparada pela mistura de $1,00 \times 10^{-4}$ mol de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ e 0,100 mol de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. Use a Equação 11-16 para determinar qual a fração do cobre que se encontra na forma de Cu^{2+} .

11-16. Calcule o valor de pCu^{2+} para cada um dos seguintes pontos da titulação de 50,00 mL de uma solução de Cu^{2+} 0,001 00 M com uma solução de EDTA 0,001 00 M, em pH 11,00, em uma solução cuja concentração de NH_3 é fixada em 0,100 M:

- | | | |
|------------|--------------|--------------|
| (a) 0 mL | (c) 45,00 mL | (e) 55,00 mL |
| (b) 1,0 mL | (d) 50,00 mL | |

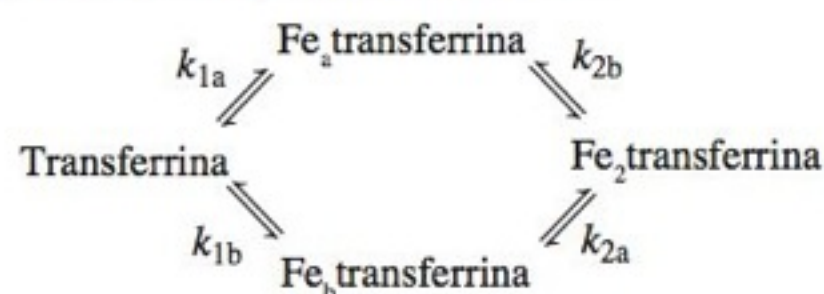
11-17. Levando em consideração a dedução matemática do valor da fração α_M da Equação 11-16:

(a) Deduza as seguintes expressões para as frações α_{ML} e α_{ML_2} :

$$\alpha_{\text{ML}} = \frac{\beta_1[\text{L}]}{1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2} \quad \alpha_{\text{ML}_2} = \frac{\beta_2[\text{L}]^2}{1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2}$$

(b) Calcule os valores de α_{ML} e α_{ML_2} para as condições do Problema 11-15.

11-18. *Constantes de microequilíbrio para ligação de metal a uma proteína.* A proteína de transporte de ferro, transferrina, possui dois sítios de ligação metálica diferentes, que nós simbolizamos como a e b. Os valores das constantes de *microequilíbrio* de formação, para cada sítio, são definidos como:



Por exemplo, a constante de formação k_{1a} se refere à reação $\text{Fe}^{3+} + \text{transferrina} \rightleftharpoons \text{Fe}_a\text{transferrina}$, onde o íon metálico se liga ao sítio a:

$$k_{1a} = \frac{[\text{Fe}_a\text{transferrina}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{transferrina}]}$$

(a) Escreva as reações químicas correspondentes às constantes de formação macroscópicas convencionais, K_1 e K_2 .

(b) Mostre que $K_1 = k_{1a} + k_{1b}$ e $K_2^{-1} = k_{2a}^{-1} + k_{2b}^{-1}$.

(c) Mostre que $k_{1a}k_{2b} = k_{1b}k_{2a}$. Essa expressão nos diz que, se conhecemos três constantes de microequilíbrio quaisquer, conhecemos também a quarta constante.

(d) *Um desafio ligado à saúde:* Com base nas constantes de equilíbrio apresentadas a seguir, *determine o valor da fração de equilíbrio de cada uma das quatro espécies (mostradas no diagrama) em uma corrente sanguínea, que se encontra 40% saturada com*

ferro (ou seja, Fe/transferrina = 0,80, pois cada proteína pode se ligar a 2Fe).

Constantes de formação efetivas para o plasma sanguíneo em pH 7,4

$k_{1a} = 6,0 \times 10^{22}$	$k_{2a} = 2,4 \times 10^{22}$
$k_{1b} = 1,0 \times 10^{22}$	$k_{2b} = 4,2 \times 10^{21}$
$K_1 = 7,0 \times 10^{22}$	$K_2 = 3,6 \times 10^{21}$

Os valores das constantes de ligação são tão grandes que podemos supor que a quantidade de Fe^{3+} livre é desprezível. Para iniciarmos, vamos definir as seguintes abreviações: $[\text{T}] = [\text{transferrina}]$, $[\text{FeT}] = [\text{Fe}_a\text{T}] + [\text{Fe}_b\text{T}]$ e $[\text{Fe}_2\text{T}] = [\text{Fe}_2\text{transferrina}]$. Podemos então escrever:

Balço de massa para a proteína: $[\text{T}] + [\text{FeT}] + [\text{Fe}_2\text{T}] = 1$ (A)

Balço de massa para o ferro:

$$\frac{[\text{FeT}] + 2[\text{Fe}_2\text{T}]}{[\text{T}] + [\text{FeT}] + [\text{Fe}_2\text{T}]} = [\text{FeT}] + 2[\text{Fe}_2\text{T}] = 0,8 \quad (\text{B})$$

$$\text{Equilíbrios combinados: } \frac{K_1}{K_2} = 19,44 = \frac{[\text{FeT}]^2}{[\text{T}][\text{Fe}_2\text{T}]} \quad (\text{C})$$

Temos agora um sistema de três equações com três incógnitas, problema que já sabemos resolver.

11-19. Equação usada em planilhas eletrônicas para um agente de complexação auxiliar. Consideremos a titulação de uma solução do metal M (concentração = C_M , volume inicial = V_M) com uma solução de EDTA (concentração = C_{EDTA} , volume adicionado = V_{EDTA}) na presença de um ligante de complexação auxiliar (por exemplo, a amônia). Seguimos o procedimento geral de dedução, descrito na Seção 11-4, para mostrar que a equação geral para todas as regiões da titulação é

$$\phi = \frac{C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{C_M V_M} = \frac{1 + K'_f [\text{M}]_{\text{livre}} - \frac{[\text{M}]_{\text{livre}} + K'_f [\text{M}]_{\text{livre}}^2}{C_M}}{K'_f [\text{M}] - \frac{[\text{M}]_{\text{livre}} + K'_f [\text{M}]_{\text{livre}}^2}{C_{\text{EDTA}}}}$$

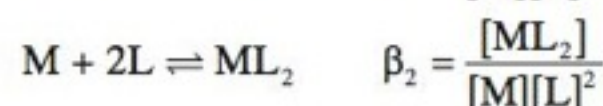
em que K'_f é a constante de formação condicional na presença do agente de complexação auxiliar, no pH fixo da titulação (Equação 11-18) e $[\text{M}]_{\text{livre}}$ é a concentração total do metal não ligado ao EDTA. $[\text{M}]_{\text{livre}}$ é o mesmo que M_{tot} na Equação 11-15. O resultado é equivalente à Equação 11-11, sendo que $[\text{M}]$ foi substituído por $[\text{M}]_{\text{livre}}$ e K_f substituído por K'_f .

11-20. **Agente de complexação auxiliar.** Para fazermos este exercício devemos usar a equação que foi deduzida no Problema 11-19.

(a) Prepare uma planilha eletrônica para reproduzir os três pontos (20, 50 e 60 mL), na titulação de Zn^{2+} com EDTA em presença de amônia da Seção 11-5.

(b) Use sua planilha eletrônica para construir a curva de titulação de 50,00 mL de uma solução de Ni^{2+} 0,050 0 M por uma solução de EDTA 0,100 M, em pH 11,00, na presença de oxalato 0,100 M.

11.21. **Uma planilha eletrônica para a formação dos complexos ML e ML_2 .** Consideremos a titulação de uma solução do metal M (concentração = C_M , volume inicial = V_M) com uma solução do ligante L (concentração = C_L , volume inicial = V_L , capaz de formar complexos dos tipos 1:1 e 2:1:



Sejam α_M a fração do metal na forma M, α_{ML} a fração na forma ML e α_{ML_2} a fração na forma ML_2 . Trabalhando da mesma maneira como foi feito na Seção 11-5, podemos demonstrar que as equações para essas frações são dadas por:

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2} \quad \alpha_{\text{ML}} = \frac{\beta_1[\text{L}]}{1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2}$$

$$\alpha_{\text{ML}_2} = \frac{\beta_2[\text{L}]^2}{1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2}$$

As concentrações de ML e ML_2 são

$$[\text{ML}] = \alpha_{\text{ML}} \frac{C_M V_M}{V_M + V_L} \quad [\text{ML}_2] = \alpha_{\text{ML}_2} \frac{C_M V_M}{V_M + V_L}$$

pois $C_M V_M / (V_M + V_L)$ é a concentração total de todo o metal em solução. O balanço de massa para o ligante é

$$[\text{L}] + [\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] = \frac{C_L V_L}{V_M + V_L}$$

Substituindo as expressões para $[\text{ML}]$ e $[\text{ML}_2]$ no balanço de massa, mostre que a equação completa para a titulação do metal pelo ligante é

$$\phi = \frac{C_L V_L}{C_M V_M} = \frac{\alpha_{\text{ML}} + 2\alpha_{\text{ML}_2} + ([\text{L}]/C_M)}{1 - ([\text{L}]/C_L)}$$

11-22. **Titulação de M com L para formar ML e ML_2 .** Use a equação que foi deduzida no Problema 11-21, em que M é o íon Cu^{2+} e L é o íon acetato. Consideremos a adição de uma solução de acetato 0,500 M a 10,00 mL de uma solução de Cu^{2+} 0,050 0 M, em pH 7,00 (de modo que todo o ligante está presente como CH_3CO_2^- e não como $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$). As constantes de formação para o $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^+$ e o $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ são dadas no Apêndice I. Construa uma planilha eletrônica, na qual a entrada de dados é um valor de pL e o resultado é (a) $[\text{L}]$; (b) V_L ; (c) $[\text{M}]$; (d) $[\text{ML}]$; (e) $[\text{ML}_2]$. Construa um gráfico mostrando como as concentrações de L, M, ML e ML_2 variam com o valor de V_L na faixa de 0 a 3 mL.

Indicadores para Íons Metálicos

11-23. Explique por que a mudança do vermelho para o azul da Reação 11-19 ocorre subitamente no ponto de equivalência em vez de acontecer gradualmente, durante toda a titulação.

11-24. Apresente quatro métodos para detectar-se o ponto final de uma titulação com EDTA.

11-25. O íon cálcio foi titulado com EDTA em pH 11, usando Calmagita como indicador (Tabela 11-3). Qual é a principal espécie da Calmagita presente em pH 11? Que cor foi observada antes do ponto de equivalência? E após o ponto de equivalência?

11-26. O violeta de pirocatecol (Tabela 11-3) pode ser usado em uma titulação com EDTA como um indicador para íons metálicos. O procedimento é o seguinte:

1. Adicione um excesso conhecido de solução de EDTA à amostra desconhecida do íon metálico.
2. Ajuste o pH com um tampão apropriado.

3. Titule o excesso de quelato com uma solução-padrão de Al^{3+} .

Entre os tampões a seguir, selecione o melhor e estabeleça que mudança de cor deverá ser observada no ponto final. Justifique sua resposta.

- (a) pH 6-7
- (b) pH 7-8
- (c) pH 8-9
- (d) pH 9-10

Técnicas de Titulação com EDTA

11-27. Cite três circunstâncias onde uma titulação de retorno com EDTA pode se tornar necessária.

11-28. Descreva como é feita uma titulação por deslocamento e dê um exemplo.

11-29. Dê um exemplo do uso de um agente de mascaramento.

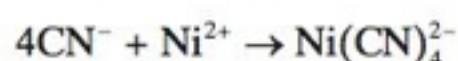
11-30. O que vem a ser uma água dura? Explique a diferença entre dureza temporária e dureza permanente.

11-31. Quantos mililitros de uma solução de EDTA 0,050 0 M são necessários para reagir com 50,0 mL de uma solução de Ca^{2+} 0,010 0 M? E com 50,0 mL de uma solução de Al^{3+} 0,010 0 M?

11-32. Uma amostra de 50,0 mL contendo Ni^{2+} foi tratada com 25,0 mL de uma solução de EDTA 0,050 0 M para complexar todo o Ni^{2+} e manter um excesso de EDTA em solução. Este excesso de EDTA foi então titulado e consumiu 5,00 mL de uma solução de Zn^{2+} 0,050 0 M. Qual é a concentração de Ni^{2+} na amostra original?

11-33. Uma alíquota de 50,0 mL de uma solução, contendo 0,450 g de MgSO_4 (MF 120,37) em 0,500 L, consumiu, para uma titulação completa, 37,6 mL de uma solução de EDTA. Quantos miligramas de CaCO_3 (MF 100,09) irão reagir com 1,00 mL desta solução de EDTA?

11-34. 12,73 mL de uma solução de cianeto foram tratados com 25,00 mL de solução-padrão contendo excesso de Ni^{2+} para formar o íon complexo tetracianoniquelato(II):



O excesso de Ni^{2+} foi então titulado com 10,15 mL de EDTA 0,013 07 M. O $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ não reage. Se 39,35 mL da solução de EDTA foram necessários para reagir com 30,10 mL da solução original de Ni^{2+} , calcule a molaridade do CN^- nos 12,73 mL da amostra desconhecida.

11-35. Uma amostra desconhecida de volume 1,000 mL contendo os íons Co^{2+} e Ni^{2+} foi tratada com 25,00 mL de uma solução de EDTA 0,038 72 M. Uma titulação de retorno, com uma solução de Zn^{2+} 0,021 27 M, em pH 5, consumiu 23,54 mL para atingir o ponto final, utilizando-se alaranjado de xilenol como indicador. Um volume de 2,000 mL dessa amostra desconhecida passou através de uma coluna de troca iônica, que retém o íon Co^{2+} mais facilmente que o íon Ni^{2+} . O Ni^{2+} que passou através da coluna de troca iônica foi tratado com 25,00 mL de uma solução de EDTA 0,038 72 M e consumiu 25,63 mL de uma solução de Zn^{2+} 0,021 27 M, em uma titulação de retorno. O Co^{2+} que saiu da coluna após o Ni^{2+} também foi tratado com 25,00 mL de uma solução de EDTA 0,038 72 M. Quantos mililitros de uma solução de Zn^{2+} 0,021 27 M serão necessários para a titulação de retorno do íon Co^{2+} ?

11-36. Um volume de solução de 50,0 mL contendo os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} foi tratado com 25,0 mL de uma solução de EDTA 0,045 2 M, para complexar todo o metal presente. O excesso de EDTA

que não reagiu consumiu 12,4 mL de uma solução de Mg^{2+} 0,012 3 M para a reação completa. Um excesso do reagente 2,3-dimercapto-1-propanol foi então adicionado para remover o EDTA do zinco. Outros 29,2 mL da solução de Mg^{2+} foram necessários para reagir com o EDTA liberado. Calcule a molaridade do Ni^{2+} e do Zn^{2+} presentes na solução original.

11-37. O íon sulfeto foi determinado por titulação indireta com EDTA. Em uma solução contendo uma mistura de 25,00 mL de uma solução de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0,043 32 M e 15 mL de um tampão acetato 1 M (pH 4,5), foram adicionados 25,00 mL de uma amostra desconhecida de sulfeto, agitando-se a mistura vigorosamente. O precipitado de CuS foi filtrado e lavado com água quente. Adicionou-se então uma solução de amônia ao filtrado (que continha excesso de Cu^{2+}) até que se observasse a cor azul do íon complexo. A titulação com uma solução de EDTA 0,039 27 M consumiu 12,11 mL para atingir o ponto final, utilizando-se murexida como indicador. Calcule a concentração molar do sulfeto na amostra desconhecida.

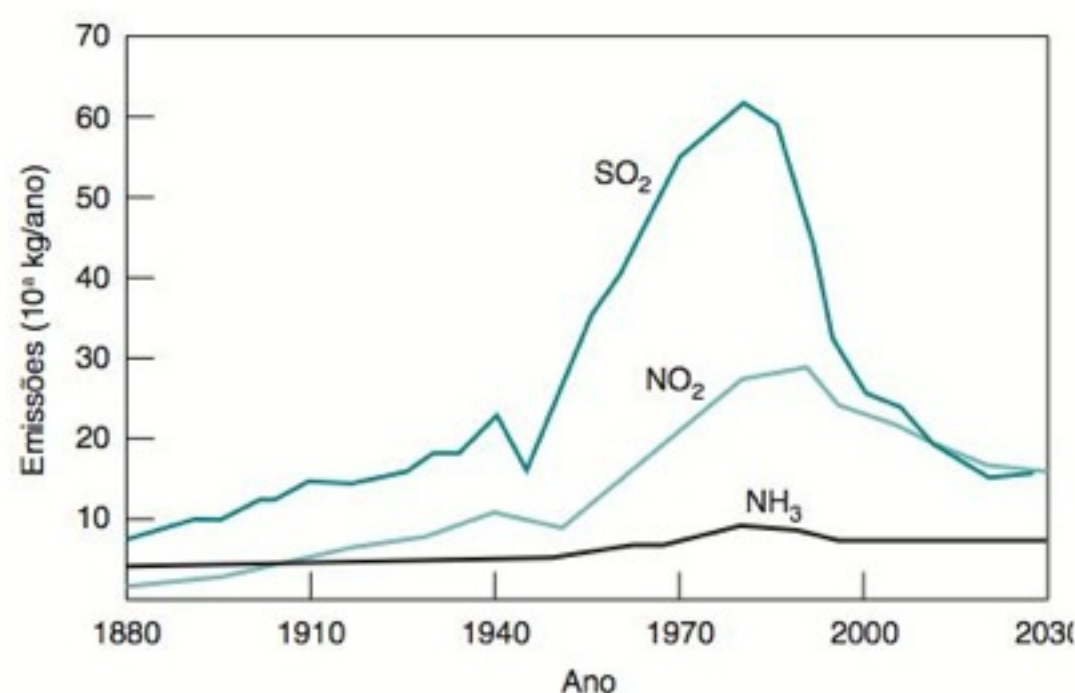
11-38. *Determinação indireta de cério com EDTA.* O íon cério não forma um complexo estável com EDTA, mas pode ser titulado pela adição de um excesso conhecido de NaBiI_4 , em ácido acético concentrado frio, contendo também um excesso de NaI . O sólido $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ precipita e é removido por filtração. O excesso de BiI_4^- , de cor amarela, é então titulado com solução de EDTA. O ponto final é detectado quando a cor amarela desaparece. (Tiosulfato de sódio é adicionado à reação para evitar que o I^- liberado seja oxidado pelo O_2 do ar produzindo uma solução aquosa amarela de I_2 .) A precipitação é bastante seletiva para o íon Cs^+ . Os íons Li^+ , Na^+ , K^+ e baixas concentrações de Rb^+ não interferem no processo, embora a presença do íon Tl^+ cause interferência. Suponha que 25,00 mL de uma amostra desconhecida contendo Cs^+ foram tratados com 25,00 mL de uma solução de NaBiI_4 0,086 40 M e o BiI_4^- que não reagiu, consumiu, para uma titulação completa, 14,24 mL de uma solução de EDTA 0,043 7 M. Determine a concentração de Cs^+ na amostra original de concentração desconhecida.

11-39. O teor de enxofre em sulfetos metálicos, que não se dissolvem facilmente em ácidos, pode ser determinado pela oxidação do sulfeto com Br_2 a SO_4^{2-} .²⁵ Os íons metálicos, liberados no processo, sofrem troca iônica em uma coluna por uma quantidade equivalente de íons H^+ . O íon livre em solução é então totalmente precipitado através de um excesso conhecido de BaCl_2 . O excesso de Ba^{2+} é finalmente titulado com EDTA para determinar quanto estava presente. (Para facilitar a visualização do ponto final da titulação, uma pequena quantidade conhecida de Zn^{2+} é adicionada. O EDTA titula os dois íons, Ba^{2+} e Zn^{2+} .) Conhecendo-se o valor do excesso de Ba^{2+} , pode-se calcular o teor de enxofre presente na amostra original. Em uma análise de uma amostra do mineral esfarelita (ZnS , MF 97,46), 5,89 mg do mineral pulverizado foram suspensos em uma mistura de CCl_4 e H_2O contendo 1,5 mmol de Br_2 . Após o tratamento por 1 h a 20°C e por 2 h a 50°C, o sólido dissolveu-se completamente e, então, o solvente e o excesso de Br_2 foram removidos por aquecimento. O resíduo foi dissolvido em 3 mL de água e a solução passou através de uma coluna de troca iônica, onde o íon Zn^{2+} foi substituído pelo íon H^+ . Adicionou-se à solução 5,000 mL de uma solução de BaCl_2 0,014 63 M para precipitar todo o sulfato como BaSO_4 . Depois de uma adição de 1,000 mL de solução de ZnCl_2 0,010 00 M, seguida da adição de 3 mL de tampão de amônia, pH 10, foram necessários 2,39 mL de solução de EDTA 0,009 63 M para titular o excesso dos íons Ba^{2+} e Zn^{2+} , usando-se o indicador Calmagita para a visualização do ponto final. Calcule o teor percentual de enxofre na amostra de esfarelita. Qual seria o valor teórico?

CHUVA ÁCIDA

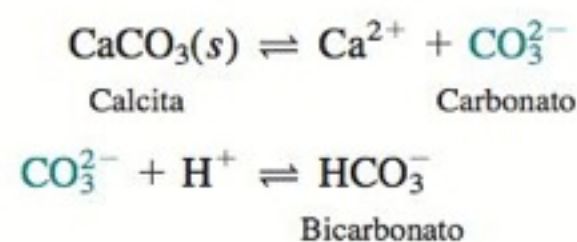


Catedral de Saint Paul, Londres. [Pictor International/Picture Quest.]



Emissões estimadas sobre a Europa. [De R. F. Wright, T. Larssen, I. Camarero, B. J. Crosby, R. C. Ferrier, R. Helliwell, M. Forsius, A. Jenkins, J. Kopáček, V. Majer, F. Moldan, M. Posch, M. Rogara e W. Schöpp, "Recovery of Acidified European Surface Waters", *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 64A.]

O calcário e o mármore são materiais de construção cujo principal constituinte é a calcita, uma forma cristalina comum de carbonato de cálcio. Esse mineral não é muito solúvel em soluções neutras ou básicas ($K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9}$), mas se dissolve em soluções ácidas devido a dois **equilíbrios associados**, nos quais as reações têm uma espécie em comum — o carbonato, neste caso:



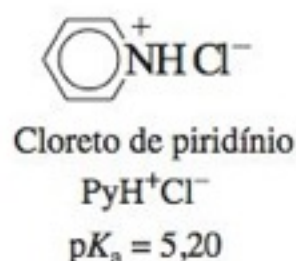
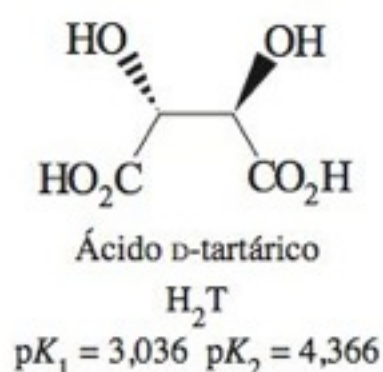
O carbonato produzido na primeira reação é protonado para formar bicarbonato na segunda reação. O princípio de Le Châtelier nos diz que, se removermos o produto da primeira reação, deslocaremos a reação para a direita, tornando a calcita mais solúvel. Este capítulo aborda equilíbrios associados em sistemas químicos.

Entre 1980 e 1990, as paredes externas feitas em pedra da Catedral de Saint Paul em Londres diminuíram $\frac{1}{2}$ mm de espessura devido à chuva ácida. A dissolução em uma das esquinas do prédio em frente à central elétrica foi 10 vezes mais rápida do que no resto do prédio até que a central foi fechada. A central elétrica e outras indústrias que queimam carvão emitem SO_2 , que é a maior fonte de chuva ácida (descrita no Boxe 14-1). O fechamento da indústria pesada e as leis limitando as emissões diminuíram o SO_2 atmosférico de 100 ppb, na década de 1970, para 10 ppb em 2000. As pedras na parte externa da Catedral de Saint Paul sofreram uma diminuição de espessura de somente $\frac{1}{4}$ mm entre 1990 e 2000.^{1,2}

Este capítulo opcional apresenta ferramentas para o cálculo de concentrações de espécies em sistemas com muitos equilíbrios simultâneos.³ A ferramenta mais importante é o tratamento sistemático de equilíbrio apresentado no Capítulo 7. A outra ferramenta é a planilha eletrônica para a solução numérica de equações de equilíbrio. Veremos, também, como incorporar coeficientes de atividade em cálculos de equilíbrio. Os capítulos posteriores deste livro não dependem deste presente capítulo.

12-1 Abordagem Geral para Sistemas Ácido-Base

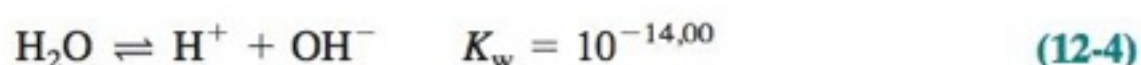
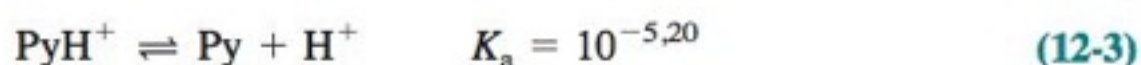
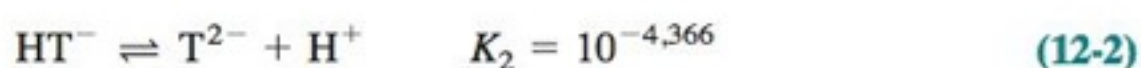
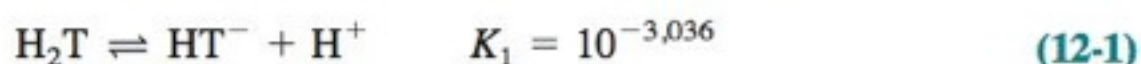
Em primeiro lugar, apresentaremos uma visão geral de como calcular as concentrações de espécies em misturas de ácidos e bases. Consideramos uma solução feita pela dissolução de 20,0 mmol de hidrogenotartarato de sódio (Na^+HT^-), 15,0 mmol de cloreto de piridínio (PyH^+Cl^-) e 10,0 mmol de KOH em um volume de 1,00 L. O problema é calcular o pH e as concentrações de todas as espécies em solução.



A abordagem para os problemas de equilíbrio neste capítulo é adaptada de Julian Roberts, Universidade de Redlands.

Neste exemplo, representamos as duas constantes de dissociação ácida do H_2T como K_1 e K_2 . Representamos a constante de dissociação ácida do PyH^+ como K_a .

As reações químicas e as constantes de equilíbrio em força iônica 0 são



O balanço de cargas é

$$[\text{H}^+] + [\text{PyH}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HT}^-] + 2[\text{T}^{2-}] + [\text{Cl}^-] \quad (12-5)$$

e existem vários balanços de massas:

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= 0,0200 \text{ M} & [\text{K}^+] &= 0,0100 \text{ M} & [\text{Cl}^-] &= 0,0150 \text{ M} \\ [\text{H}_2\text{T}] + [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}] &= 0,0200 \text{ M} & [\text{PyH}^+] + [\text{Py}] &= 0,0150 \text{ M} \end{aligned}$$

Existem 10 equações independentes e 10 espécies. Então, teremos informação suficiente para resolver o sistema para todas as concentrações.

Há uma forma sistemática de lidar com esse problema sem fazer ginásticas algébricas.

- Etapa 1** Escreva uma *equação de composição fracionária*, como na Seção 9-5, para cada ácido ou base que apareça no balanço de cargas.
- Etapa 2** Substitua as expressões de composição fracionária dentro do balanço de cargas e entre com os valores conhecidos de $[\text{Na}^+]$, $[\text{K}^+]$, e $[\text{Cl}^-]$. Escreva também $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$. Neste ponto, teremos uma equação complicada na qual a única incógnita é $[\text{H}^+]$.
- Etapa 3** Utilize sua planilha eletrônica “de sempre” para resolver o sistema obtendo o valor de $[\text{H}^+]$.

Iremos agora recapitular as equações de composição fracionária, vistas na Seção 9-5, para *qualquer* ácido monoprótico HA e para *qualquer* ácido diprótico H_2A .

Sistema monoprótico: $[\text{HA}] = \alpha_{\text{HA}} F_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+] F_{\text{HA}}}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (12-6a)$

$$[\text{A}^-] = \alpha_{\text{A}^-} F_{\text{HA}} = \frac{K_a F_{\text{HA}}}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (12-6b)$$

$$F_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Sistema diprótico: $[\text{H}_2\text{A}] = \alpha_{\text{H}_2\text{A}} F_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}^+]^2 F_{\text{H}_2\text{A}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2} \quad (12-7a)$

$$[\text{HA}^-] = \alpha_{\text{HA}^-} F_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{K_1 [\text{H}^+] F_{\text{H}_2\text{A}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2} \quad (12-7b)$$

$$[\text{A}^{2-}] = \alpha_{\text{A}^{2-}} F_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{K_1 K_2 F_{\text{H}_2\text{A}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2} \quad (12-7c)$$

$$F_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

A Tabela 10-5 fornece as equações de composição fracionária para o H_3A .

Em cada equação, α_i é a fração de cada forma. Por exemplo, $\alpha_{A^{2-}}$ é a fração do ácido diprótico na forma A^{2-} . Quando multiplicamos $\alpha_{A^{2-}}$ vezes F_{H_2A} (a concentração total ou formal de H_2A), o produto é a concentração da espécie A^{2-} .

Aplicação do Procedimento Geral

Agora, aplicaremos o procedimento geral para a mistura contendo hidrogenotartarato de sódio (Na^+HT^-) 0,020 0 M, cloreto de piridínio (PyH^+Cl^-) 0,015 0 M e KOH 0,010 0 M. Definiremos as concentrações formais como $F_{H_2T} = 0,020$ 0 M e $F_{PyH^+} = 0,015$ 0 M.

Etapla 1 Escreva uma equação de composição fracionária para cada ácido ou base que apareça no balanço de cargas.

$$[PyH^+] = \alpha_{PyH^+} F_{PyH^+} = \frac{[H^+] F_{PyH^+}}{[H^+] + K_a} \quad (12-8)$$

$$[HT^-] = \alpha_{HT^-} F_{H_2T} = \frac{K_1 [H^+] F_{H_2T}}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2} \quad (12-9)$$

$$[T^{2-}] = \alpha_{T^{2-}} F_{H_2T} = \frac{K_1 K_2 F_{H_2T}}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2} \quad (12-10)$$

Todas as quantidades do lado direito destas expressões são conhecidas, com exceção de $[H^+]$.

Etapla 2 Substitua as expressões de composição fracionária dentro do balanço de cargas da Equação 12-5. Entre com os valores de $[Na^+]$, $[K^+]$ e $[Cl^-]$ e escreva $[OH^-] = K_w/[H^+]$.

$$[H^+] + [PyH^+] + [Na^+] + [K^+] = [OH^-] + [HT^-] + 2[T^{2-}] + [Cl^-] \quad (12-5)$$

K_a , K_1 , K_2 e $[H^+]$ estão contidas dentro das expressões de α . A única variável na Equação 12-11 é $[H^+]$.

$$[H^+] + \alpha_{PyH^+} F_{PyH^+} + [0,020\ 0] + [0,010\ 0] = \frac{K_w}{[H^+]} + \alpha_{HT^-} F_{H_2T} + 2\alpha_{T^{2-}} F_{H_2T} + [0,015\ 0] \quad (12-11)$$

Etapla 3 A planilha eletrônica da Figura 12-1 soluciona a Equação 12-11 para $[H^+]$.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Mistura de Na ⁺ HT ⁻ 0,020 M, PyH ⁺ Cl ⁻ 0,015 M, e KOH 0,010 M								
2									
3	F _{H2T} =	0,020		F _{PyH+} =	0,015		[K ⁺] =	0,010	
4	pK ₁ =	3,036		pK _a =	5,20		K _w =	1,00E-14	
5	pK ₂ =	4,366		K _a =	6,31E-06				
6	K ₁ =	9,20E-04							
7	K ₂ =	4,31E-05							
8									
9	Espécies no balanço de massa:						Outras concentrações		
10	[H ⁺] =	1,00E-06		[OH ⁻] =	1,00E-08		[H ₂ T] =	4,93E-07	
11	[PyH ⁺] =	2,05E-03		[HT ⁻] =	4,54E-04		[Py] =	1,29E-02	
12	[Na ⁺] =	0,020		[T ²⁻] =	1,95E-02				
13	[K ⁺] =	0,010		[Cl ⁻] =	0,015		pH =	6,000	←valor inicial
14									é uma estimativa
15	Carga positiva menos carga negativa =				-2,25E-02	← A ferramenta Solver varia o valor de pH em H13 para fazer este valor igual a 0			
16					E15 = B10+B11+B12+B13-E10-E11-2*E12-E13				
17	Verificação: [PyH ⁺] + [Py] =			0,01500	(= B11+H11)				
18	Verificação: [H ₂ T] + [HT ⁻] + [T ²⁻] =			0,02000	(= H10+E11+E12)				
19									
20	Fórmulas:								
21	B6 = 10^-B4		B7 = 10^-B5		E5 = 10^-E4		E10 = H4/B10		
22	B10 = 10^-H13		B12 = B3		B13 = H3		E13 = E3		
23	E11 = B6*B10*B3/(B10^2+B10*B6+B6*B7)					B11 = B10*E3/(B10+E5)			
24	E12 = B6*B7*B3/(B10^2+B10*B6+B6*B7)					H11 = E5*E3/(B10+E5)			
25	H10 = B10^2*B3/(B10^2+B10*B6+B6*B7)								

FIGURA 12-1 A planilha eletrônica para a mistura de ácidos e bases utiliza a ferramenta Solver para encontrar o valor do pH, na célula H13, que satisfaz o balanço de cargas na célula E15. As somas $[PyH^+] + [Py]$, na célula D17, e $[H_2T] + [HT^-] + [T^{2-}]$, na célula D18, são calculadas para verificar se as fórmulas para cada espécie não apresentam erros. Essas somas são independentes do pH.

Na Figura 12-1, as células em destaque contêm os dados de entrada. Todo o resto é calculado pela planilha eletrônica. Os valores para F_{H_2T} , pK_1 , pK_2 , F_{PyH^+} , pK_a e $[K^+]$ são dados do problema. O valor inicial do pH na célula H13 é uma *estimativa*. Usaremos a ferramenta Solver do Excel para variar o valor do pH até que a soma das cargas na célula E15 seja 0. As espécies no balanço de cargas estão nas células B10:E13. O valor da $[H^+]$ na célula B10 é calculado a partir do pH que foi estimado na célula H13. O valor de $[PyH^+]$ na célula B11 é calculado através da Equação 12-8. Valores conhecidos são inseridos para $[Na^+]$, $[K^+]$ e $[Cl^-]$. O valor de $[OH^-]$ é calculado a partir de $K_w/[H^+]$. Os valores de $[HT^-]$ e $[T^{2-}]$ nas células E11 e E12 são calculados através das Equações 12-9 e 12-10.

A soma de cargas, $[H^+] + [PyH^+] + [Na^+] + [K^+] - [OH^-] - [HT^-] - 2[T^{2-}] - [Cl^-]$, é calculada na célula E15. Se tivéssemos estimado o valor correto de pH na célula H13, a soma das cargas seria 0. Em vez disto, a soma é $-2,25 \times 10^{-2}$ M. Usaremos a ferramenta Solver do Excel para variar o valor do pH na célula H13 até que a soma das cargas na célula E15 seja 0.

Etapa importante: *Admita* um valor para $[H^+]$ e utilize a ferramenta Solver do Excel para variar $[H^+]$ até que seja satisfeito o balanço de cargas.

Usando a Ferramenta Solver do Excel

No Excel 2007, na guia de Dados, selecione a opção Solver e uma janela semelhante à da Figura 18-4 aparecerá. (Caso você não observe a opção Solver na seção Análise da guia, clique no botão Microsoft Office na parte superior esquerda da planilha. Clique em Opções do Excel na parte de baixo da janela e depois em Suplementos. Na parte de baixo da janela, onde está escrito Gerenciar, escolha Suplementos do Excel e clique em Ir... Marque a opção Solver e depois clique em OK. Feito isso, a ferramenta Solver aparecerá na guia Dados.) Na janela que se abre, selecione a célula E15 na caixa de entrada Definir célula de destino, na opção Igual a, selecione Valor de e digite o valor 0. Na caixa de entrada Células variáveis selecione a célula H13. Então, clique em Resolver. A ferramenta Solver irá variar o valor do pH na célula H13 de maneira a encontrar a carga líquida na célula E15 igual a 0. Partindo de um valor de pH igual a 6 na célula H13, a ferramenta Solver retorna um valor de carga líquida de $\sim 10^{-6}$ na célula E15, ajustando o valor do pH na célula H13 para 4,298. (Nas versões anteriores do Excel, selecione Solver no menu Ferramentas e proceda como descrito anteriormente. Caso não veja a opção Solver no menu Ferramentas, selecione Adicionar e então clique em Solver na janela que se abre. Clique em OK e o ícone Solver aparece no menu Ferramentas.)

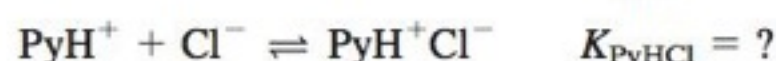
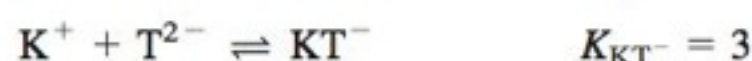
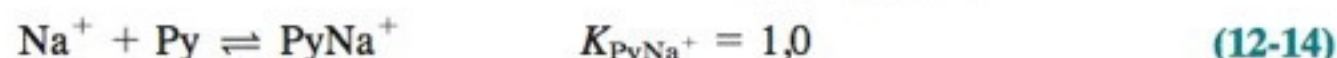
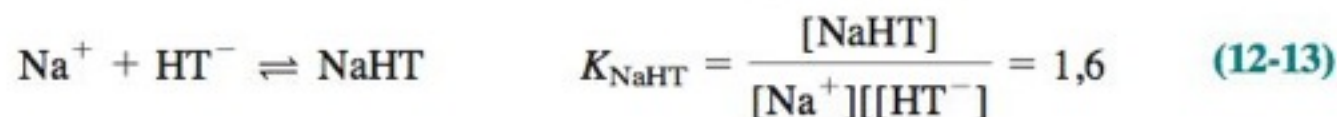
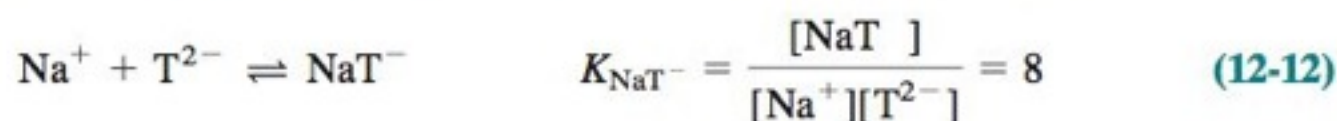
A razão para o valor calculado da carga ser de 10^{-6} , em vez de 0, é que a precisão predefinida para a ferramenta Solver é de 10^{-6} . Para conseguir um valor de carga mais próximo de 0, selecione Solver e escolha Opções. A caixa de entrada Precisão deve, provavelmente, ter o valor predefinido 0,000 001. Entre com o valor $1e-16$ para a Precisão e clique no botão OK. Execute novamente a ferramenta Solver. Desta vez, o valor da carga na célula E15 é reduzido para $\sim 10^{-16}$. O valor do pH na célula H13 continua igual a 4,298 (até 3 casas decimais). A diferença no pH, ao reduzirmos o valor da carga líquida de 10^{-6} para 10^{-16} , não é perceptível até a terceira casa decimal do valor do pH. Muitos problemas na química envolvem números muito grandes ou muito pequenos para o qual precisamos ajustar a precisão da ferramenta Solver. Os valores das concentrações após a execução da ferramenta Solver são

	A	B	C	D	E	F	G	H
9	Espécies no balanço de carga						Outras concentrações	
10	$[H^+] =$	5,04E-05		$[OH^-] =$	1,99E-10		$[H_2T] =$	5,73E-04
11	$[PyH^+] =$	1,33E-02		$[HT^-] =$	1,05E-02		$[Py] =$	1,67E-03
12	$[Na^+] =$	0,020		$[T^{2-}] =$	8,95E-03			
13	$[K^+] =$	0,010		$[Cl^-] =$	0,015		pH =	4,298
14								
15	Carga positiva menos carga negativa				9,71E-17			

A Ignorância É uma Bênção: uma Complicação Devido à Formação de Pares Iônicos

Não devemos ficar presunçosos com o recém-descoberto poder de manipular problemas complexos, pois simplificamos a situação real. Para citar uma das simplificações, não incluímos os coeficientes de atividade, que normalmente afetam o valor da resposta em alguns décimos de unidade de pH. Na Seção 12-2, mostraremos como incorporar os coeficientes de atividade.

Mesmo com os coeficientes de atividade, estaremos sempre limitados pelo comportamento químico que não conhecemos. Na mistura de hidrogenotartarato de sódio (Na^+HT^-), cloreto de piridínio (PyH^+Cl^-) e KOH, os vários equilíbrios possíveis de pares iônicos são



Constantes de equilíbrio provenientes de A. E. Martell, R. M. Smith e R. L. Motekaitis, NIST Standard Reference Database 46, Version 6.0, 2001.

Alguns valores de constantes de equilíbrio, em força iônica 0, são listados anteriormente. Os valores para as outras reações não estão disponíveis, mas não existe razão para acreditar que essas reações não ocorram.

Como podemos adicionar a formação de pares iônicos em nossa planilha eletrônica? Por uma questão de simplicidade, mostraremos apenas como adicionar as Reações 12-12 e 12-13. Com estas reações, o balanço de massas para o sódio é

$$[\text{Na}^+] + [\text{NaT}^-] + [\text{NaHT}] = F_{\text{Na}} = F_{\text{H}_2\text{T}} = 0,020 \text{ M} \quad (12-15)$$

A partir dos equilíbrios dos pares iônicos, podemos escrever $[\text{NaT}^-] = K_{\text{NaT}^-} [\text{Na}^+][\text{T}^{2-}]$ e $[\text{NaHT}] = K_{\text{NaHT}} [\text{Na}^+][\text{HT}^-]$. Com estas substituições de $[\text{NaT}^-]$ e $[\text{NaHT}]$ no balanço de massas para o sódio, podemos encontrar uma expressão para $[\text{Na}^+]$:

$$[\text{Na}^+] = \frac{F_{\text{H}_2\text{T}}}{1 + K_{\text{NaT}^-} [\text{T}^{2-}] + K_{\text{NaHT}} [\text{HT}^-]} \quad (12-16)$$

Um incômodo maior, quando consideramos os pares iônicos, é que as equações de composição fracionária para $[\text{H}_2\text{T}]$, $[\text{HT}^-]$ e $[\text{T}^{2-}]$ também são alteradas, pois o balanço de massas para o H_2T possui agora cinco espécies em vez de três:

$$F_{\text{H}_2\text{T}} = [\text{H}_2\text{T}] + [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}] + [\text{NaT}^-] + [\text{NaHT}] \quad (12-17)$$

Precisamos encontrar novas equações análogas às Equações 12-9 e 12-10 a partir do balanço de massas da Equação 12-17.

As novas equações de composição fracionária são um pouco confusas; então, reservaremos este caso para o Problema 12-19. O resultado final da inclusão dos equilíbrios de pares iônicos das Equações 12-12 e 12-13 é a alteração do valor calculado do pH de 4,30 para 4,26. Esta alteração não é muito grande. Logo, se desprezarmos os pares iônicos que têm pequenos valores de constantes de equilíbrio, isto não acarretará em grandes erros. Encontramos que 7% do sódio está envolvido em pares iônicos. *Nossa capacidade de calcular a distribuição de espécies em uma solução é limitada ao nosso conhecimento dos equilíbrios relevantes.*

12-2 Coeficientes de Atividade

Mesmo quando conhecemos todas as reações e as respectivas constantes de equilíbrio para um dado sistema, não podemos calcular as concentrações de forma exata sem os coeficientes de atividade. O Capítulo 7 fornece a equação de Debye-Hückel estendida para os coeficientes de atividade (Equação 7-6) utilizando parâmetros associados ao tamanho dos íons. Esses parâmetros foram apresentados na Tabela 7-1. Entretanto, muitos íons de interesse não estão listados na Tabela 7-1 e não conhecemos os parâmetros associados aos seus tamanhos. Nestas circunstâncias, consideramos neste capítulo a equação de Davies, que não necessita de parâmetros associados ao tamanho dos íons:

$$\text{Equação de Davies:} \quad \log \gamma = -0,51z^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,3\mu \right) \quad (12-18)$$

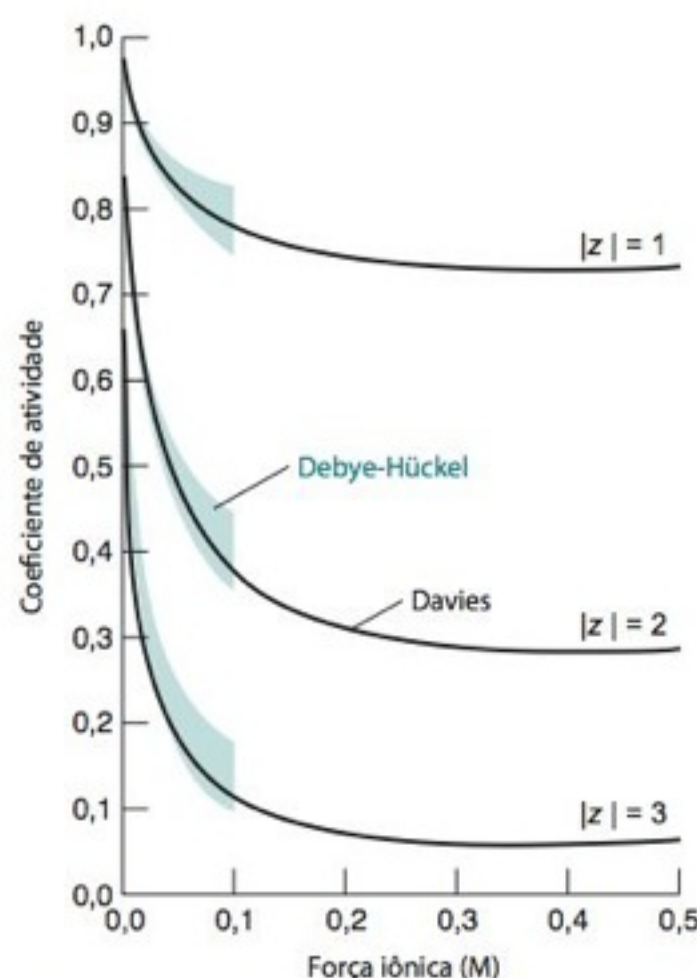
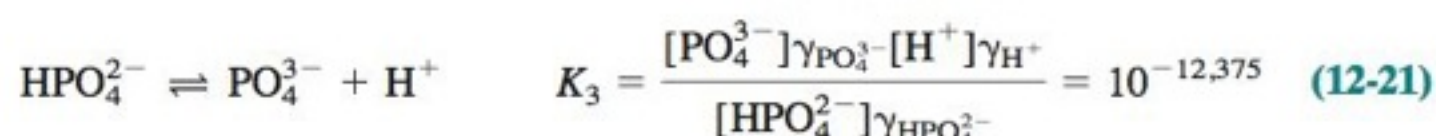
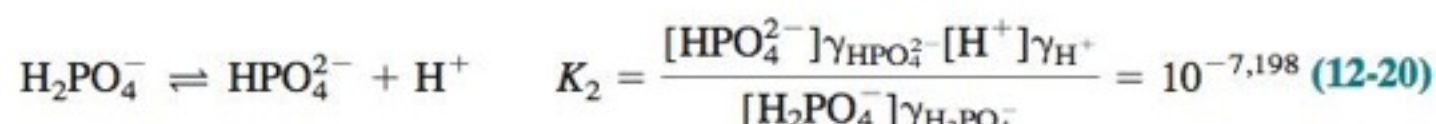
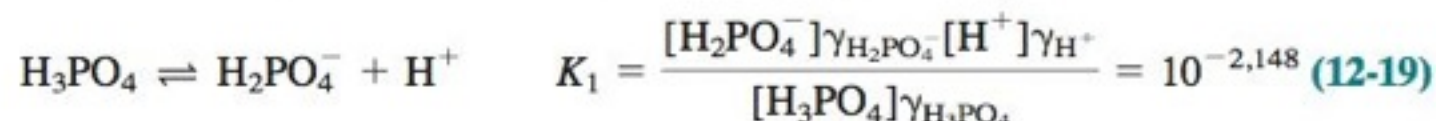


FIGURA 12-2 Coeficientes de atividade para as equações de Debye-Hückel estendida e de Davies. As áreas sombreadas indicam os coeficientes de atividade para o intervalo de tamanho de íons da Tabela 7-1.

onde γ é o coeficiente de atividade para o íon de carga z na força iônica μ . A Equação 12-18 pode ser usada para valores até $\mu \approx 0,5$ M (Figura 12-2), mas é mais exata para valores menores de força iônica. Para melhor exatidão, são usadas as equações de Pitzer (Capítulo 7, referência 7).

Consideramos, agora, o tampão-padrão primário de KH_2PO_4 0,025 0 m e Na_2HPO_4 0,025 0 m. O valor do pH deste tampão, a 25°C, é $6,865 \pm 0,006$.⁴ A unidade de concentração, m , é a *molalidade*, que significa número de mols de soluto por quilograma de solvente. Para medidas químicas precisas, geralmente as concentrações são expressas em molalidade em vez de molaridade, pois a molalidade é independente da temperatura. Constantes de equilíbrio tabeladas geralmente usam molalidade e não molaridade. As incertezas nos valores das constantes de equilíbrio são usualmente suficientemente grandes para que a diferença de ~0,3% entre os valores da molalidade e da molaridade em soluções diluídas não sejam importantes.

As constantes de equilíbrio ácido-base para o H_3PO_4 , em $\mu = 0$ e a 25°C, são



As constantes de equilíbrio podem ser determinadas através da medição dos quocientes de concentrações em diversos valores pequenos de força iônica e, então, extrapolados para força iônica 0.

Para $\mu \neq 0$, podemos rearranjar as constantes de equilíbrio de forma a incorporar os coeficientes de atividade dentro de uma constante de equilíbrio efetiva, K' , para uma dada força iônica.

$$K'_1 = K_1 \left(\frac{\gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \gamma_{\text{H}^+}} \right) = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (12-22)$$

$$K'_2 = K_2 \left(\frac{\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}} \gamma_{\text{H}^+}} \right) = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad (12-23)$$

$$K'_3 = K_3 \left(\frac{\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{PO}_4^{3-}} \gamma_{\text{H}^+}} \right) = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] [\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad (12-24)$$

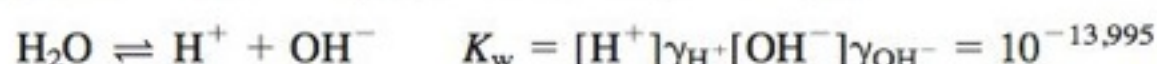
K'_2 fornece o quociente de concentração

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

em uma força iônica específica.

Para espécies iônicas, podemos calcular os coeficientes de atividade através da equação de Davies, Equação 12-18. Para espécies neutras, como o H_3PO_4 , presumimos que $\gamma \approx 1,00$.

Vamos agora relembrar as equações de ionização da água:



Valores de K_w são encontrados na Tabela 6-1.

$$K'_w = \frac{K_w}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = K'_w / [\text{H}^+] \quad (12-25)$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+}) \quad (12-26)$$

A seguir mostramos como são utilizadas as constantes de equilíbrio efetivas:

- Etapa 1** Resolva o problema ácido-base com as constantes K_1 , K_2 e K_3 , que foram determinadas em $\mu = 0$. Neste primeiro passo, os coeficientes de atividade serão considerados iguais à unidade.
- Etapa 2** A partir dos resultados da etapa 1, calcule a força iônica. Então, utilize a equação de Davies para calcular os coeficientes de atividade. Em seguida, utilizando os valores destes coeficientes de atividade, calcule as constantes de equilíbrio efetivas, K'_1 , K'_2 e K'_3 e K'_w .
- Etapa 3** Resolva o problema ácido-base novamente, desta vez com K'_1 , K'_2 e K'_3 e K'_w .
- Etapa 4** A partir dos resultados da etapa 3, calcule uma nova força iônica e um novo conjunto de valores de K' . Repita esse processo diversas vezes até que o valor da força iônica permaneça constante.

Vamos agora calcular o valor do pH da solução de KH_2PO_4 0,025 0 *m* mais Na_2HPO_4 0,0250 *m*. As reações químicas são as reações de 12-19 a 12-21, mais a da ionização da água. Os balanços de massas são $[\text{K}^+] = 0,025$ 0 *m*, $[\text{Na}^+] = 0,500$ *m* e fósforo total $= F_{\text{H}_3\text{P}} = 0,050$ 0 *m*. O balanço de cargas é

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] \quad (12-27)$$

Nossa estratégia é substituir as expressões no balanço de cargas para obter uma equação na qual a única incógnita seja $[\text{H}^+]$. Para este propósito, usaremos as equações de composição fracionária para o ácido triprótico, H_3P , que abreviaremos como H_3P :

$$[\text{P}^{3-}] = \alpha_{\text{P}^{3-}} F_{\text{H}_3\text{P}} = \frac{K'_1 K'_2 K'_3 F_{\text{H}_3\text{P}}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K'_1 + [\text{H}^+] K'_1 K'_2 + K'_1 K'_2 K'_3} \quad (12-28)$$

$$[\text{HP}^{2-}] = \alpha_{\text{HP}^{2-}} F_{\text{H}_3\text{P}} = \frac{[\text{H}^+] K'_1 K'_2 F_{\text{H}_3\text{P}}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K'_1 + [\text{H}^+] K'_1 K'_2 + K'_1 K'_2 K'_3} \quad (12-29)$$

$$[\text{H}_2\text{P}^-] = \alpha_{\text{H}_2\text{P}^-} F_{\text{H}_3\text{P}} = \frac{[\text{H}^+]^2 K'_1 F_{\text{H}_3\text{P}}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K'_1 + [\text{H}^+] K'_1 K'_2 + K'_1 K'_2 K'_3} \quad (12-30)$$

$$[\text{H}_3\text{P}] = \alpha_{\text{H}_3\text{P}} F_{\text{H}_3\text{P}} = \frac{[\text{H}^+]^3 F_{\text{H}_3\text{P}}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K'_1 + [\text{H}^+] K'_1 K'_2 + K'_1 K'_2 K'_3} \quad (12-31)$$

A Figura 12-3 coloca todos os cálculos juntos em uma planilha eletrônica. Os dados de entrada para $F_{\text{KH}_2\text{PO}_4}$, $F_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$, pK_1 , pK_2 , pK_3 e pK_w estão nas células em destaque. Na célula H15 *estimamos* um valor de pH e escrevemos o valor 0 na célula C19 para a força iônica inicial. Nas células A9:H10 são calculadas as atividades através da equação de Davies. Em $\mu = 0$, todos os coeficientes de atividades têm valor 1. Nas células A13:H16 são calculadas as concentrações. O valor de $[\text{H}^+]$ da célula B13 é $(10^{-\text{pH}})/\gamma_{\text{H}^+} = (10^{-\text{H15}})/\text{B9}$. Na célula E18 é calculada a soma das cargas.

Não é mostrado na Figura 12-3, mas uma estimativa inicial do pH = 7 na célula H15 fornece na célula E18 uma carga líquida de 0,005 6 *m*. A ferramenta Solver do Excel foi então utilizada para variar o valor do pH na célula H15 para produzir uma carga líquida próxima de zero na célula E18. Para este propósito, a precisão deve ser selecionada no menu Opções da ferramenta Solver para o valor 1e-16. A Figura 12-3 mostra que a execução da ferramenta Solver fornece pH = 7,198 na célula H15 e uma carga líquida de -2×10^{-17} *m* na célula E18. A força iônica calculada na célula C20 é 0,100 *m*.

Para a segunda iteração, mostrada na Figura 12-4, escrevemos o valor da força iônica 0,100 *m* na célula C19. A força iônica gera automaticamente novos valores de coeficientes de atividade nas células A9:H10 e novos valores de constantes de equilíbrio efetivas nas células H3:H6. A soma das cargas na célula E18 não será mais próxima de zero. A aplicação da ferramenta Solver, visando variar o valor do pH na célula H15 para tentar conseguir carga líquida 0, produz uma carga líquida de 9×10^{-17} *m* na célula E18. A nova força iônica na célula C20 permanece com o valor 0,100 *m*, o que significa que chegamos ao fim do processo. Quando o valor da nova força iônica na célula C20 é igual ao valor da força iônica anterior (por exemplo, até a terceira casa decimal) na célula C19, não são necessárias novas iterações.

Na Figura 12-4, o valor final do pH na célula H15 é 6,876, o que difere de 0,011 do valor correto 6,865. Esta diferença é pequena o suficiente para atestar uma concordância entre o valor medido do pH e o valor calculado encontrado. Se tivéssemos utilizado os coeficientes de atividade de Debye-Hückel estendido para $\mu = 0,1$ *m* da Tabela 7-1, o valor calculado seria 6,859, o que difere do valor correto do pH de apenas 0,006.

Às vezes a ferramenta Solver não consegue encontrar uma solução se a Precisão selecionada na janela Opções for um valor muito pequeno. Devemos, então, aumentar o valor da Precisão e observar se a ferramenta Solver encontra uma solução. Podemos, também, tentar uma estimativa inicial diferente para o pH.

De Volta ao Básico

Uma planilha eletrônica operando sobre o balanço de cargas para reduzir a carga líquida a zero é um excelente método geral para solucionar problemas envolvendo equilíbrios complexos. Entretanto, aprendemos como achar o pH de uma mistura de KH_2PO_4 e Na_2HPO_4 no Capítulo 8 através de um método simples e menos rigoroso. Lembremos que, quando misturamos um ácido fraco (KH_2PO_4) e sua base conjugada (HPO_4^{2-}), *o que misturamos é o que temos*. O pH pode ser estimado a partir da equação de Henderson-Hasselbalch, Equação 8-18, com coeficientes de atividade:

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Mistura de KH ₂ PO ₄ e Na ₂ HPO ₄ incluindo os coeficientes de atividade de acordo com a Equação de Davies							
2								
3	F _{KH₂PO₄} =	0,0250		pK ₁ =	2,148		K ₁ ' =	7,11E-03
4	F _{Na₂HPO₄} =	0,0250		pK ₂ =	7,198		K ₂ ' =	6,34E-08
5	F _{H₃P} =	0,0500	(=B3+B4)	pK ₃ =	12,375		K ₃ ' =	4,22E-13
6				pK _w =	13,995		K _w ' =	1,01E-14
7								
8	Coeficientes de atividade:							
9	H ⁺ =	1,00		H ₃ P =	1,00	(fixado em 1)	HP ²⁻ =	1,00
10	OH ⁻ =	1,00		H ₂ P ⁻ =	1,00		P ³⁻ =	1,00
11								
12	Espécies no balanço de carga:						Outras concentrações	
13	[H ⁺] =	6,34E-08		[OH ⁻] =	1,60E-07		[H ₃ P] =	2,23E-07
14	[Na ⁺] =	0,050000		[H ₂ P ⁻] =	2,50E-02			
15	[K ⁺] =	0,025000		[HP ²⁻] =	2,50E-02		pH =	7,198
16				[P ³⁻] =	1,66E-07		↑ O valor inicial é uma estimativa	
17								
18	Carga positiva menos carga negativa =				-2,27E-17			
19	Força iônica =		0,0000	←O valor inicial é 0				
20	Nova força iônica =		0,1000	←Substituir este valor dentro da célula C19 para a próxima iteração				
21								
22	Fórmulas:							
23	H3 = 10^-E3*E9/(E10*B9)				H4 = 10^-E4*E10/(H9*B9)			
24	H5 = 10^-E5*H9/(H10*B9)				H6 = 10^-E6/(B9*B10)			
25	B9 = B10 = E10 = 10^(-0.51*1^2*(SQRT(\$C\$19)/(1+SQRT(\$C\$19))-0.3*\$C\$19))							
26	H9 = 10^(-0.51*2^2*(SQRT(\$C\$19)/(1+SQRT(\$C\$19))-0.3*\$C\$19))							
27	H10 = 10^(-0.51*3^2*(SQRT(\$C\$19)/(1+SQRT(\$C\$19))-0.3*\$C\$19))							
28	B13 = (10^-H15)/B9		B14 = 2*B4		B15 = B3		E13 = H6/(B13)	
29	E14 = B13^2*H3*B5/(B13^3+B13^2*H3+B13*H3*H4+H3*H4*H5)							
30	E15 = B13*H3*H4*B5/(B13^3+B13^2*H3+B13*H3*H4+H3*H4*H5)							
31	E16 = H3*H4*H5*B5/(B13^3+B13^2*H3+B13*H3*H4+H3*H4*H5)							
32	H13 = B13^3*B5/(B13^3+B13^2*H3+B13*H3*H4+H3*H4*H5)							
33	E18 = B13+B14+B15-E13-E14-2*E15-3*E16							
34	C20 = 0.5*(B13+B14+B15+E13+E14+4*E15+9*E16)							

FIGURA 12-3 Planilha eletrônica resolvida para o sistema KH_2PO_4 0,025 0 m e Na_2HPO_4 0,025 0 m em uma força iônica inicial = 0 e coeficientes de atividade = 1.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Mistura de KH_2PO_4 e Na_2HPO_4 incluindo os coeficientes de atividade de acordo com a Equação de Davies							
2								
3	$F_{\text{KH}_2\text{PO}_4} =$	0,0250		$\text{pK}_1 =$	2,148		$\text{K}_1' =$	1,17E-02
4	$F_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} =$	0,0250		$\text{pK}_2 =$	7,198		$\text{K}_2' =$	1,70E-07
5	$F_{\text{H}_3\text{P}} =$	0,0500	(=B3+B4)	$\text{pK}_3 =$	12,375		$\text{K}_3' =$	1,86E-12
6				$\text{pK}_w =$	13,995		$\text{K}_w' =$	1,66E-14
7								
8	Coeficientes de atividade:							
9	$\text{H}^+ =$	0,78		$\text{H}_3\text{P} =$	1,00	(fixado em 1)	$\text{HP}^{2-} =$	0,37
10	$\text{OH}^- =$	0,78		$\text{H}_2\text{P}^- =$	0,78		$\text{P}^{3-} =$	0,11
11								
12	Espécies no balanço de carga:						Outras concentrações:	
13	$[\text{H}^+] =$	1,70E-07		$[\text{OH}^-] =$	9,74E-08		$[\text{H}_3\text{P}] =$	3,65E-07
14	$[\text{Na}^+] =$	0,050000		$[\text{H}_2\text{P}^-] =$	2,50E-02			
15	$[\text{K}^+] =$	0,025000		$[\text{HP}^{2-}] =$	2,50E-02		pH =	6,876
16				$[\text{P}^{3-}] =$	2,73E-07		↑ O valor inicial é uma estimativa	
17								
18	Carga positiva menos carga negativa =				8,56E-17			
19	Força iônica =		0,1000	←O valor inicial é 0				
20	Nova força iônica =		0,1000	←Substituir este valor dentro da célula C19 para a próxima iteração				

FIGURA 12-4 Segunda iteração da planilha eletrônica resolvida para o sistema KH_2PO_4 0,025 0 m e Na_2HPO_4 0,025 0 m em uma força iônica = 0,100 a partir da primeira iteração.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]\gamma_{\text{A}^-}}{[\text{HA}]\gamma_{\text{HA}}} = \text{p}K_2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} \quad (8-18)$$

Para a solução KH_2PO_4 0,025 *m* mais Na_2HPO_4 0,025 *m*, a força iônica é

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} ([\text{K}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot (-1)^2 + [\text{Na}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2) \\ &= \frac{1}{2} ([0,025] \cdot 1 + [0,025] \cdot 1 + [0,050] \cdot 1 + [0,025] \cdot 4) = 0,100 \text{ m} \end{aligned}$$

Na Tabela 7-1, os coeficientes de atividade em $\mu = 0,1 \text{ m}$ são 0,775 para H_2PO_4^- e 0,355 para HPO_4^{2-} . Substituindo estes valores na Equação 8-18 temos

$$\text{pH} = 7,198 + \log \frac{[0,025]0,355}{[0,025]0,775} = 6,859$$

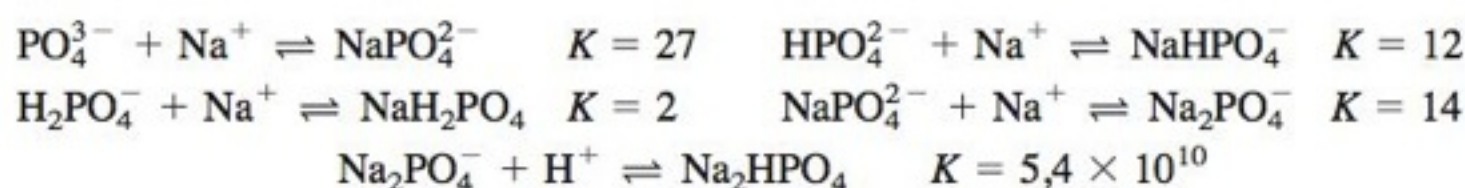
$\text{p}K_a = \text{p}K_2$ na Equação 8-18 é válido em $\mu = 0$.

A resposta é a mesma que obtivemos com a planilha eletrônica porque a aproximação que diz que o que misturamos é o que temos é excelente neste caso.

Então, já conhecíamos como calcular o pH deste tampão através de um cálculo simples. A importância do método geral com o balanço de cargas na planilha eletrônica se deve ao fato de ser aplicável em situações mais complexas, onde o que misturamos não é o que temos, ou quando os valores de concentrações são muito baixos, ou quando o valor de K_2 não é muito pequeno, ou quando existem equilíbrios adicionais.

A Ignorância Continua Sendo uma Bênção

Mesmo em uma solução simples como KH_2PO_4 mais Na_2HPO_4 , para a qual estamos orgulhosos do cálculo exato do pH, nós deixamos passar inúmeros equilíbrios de pares iônicos:



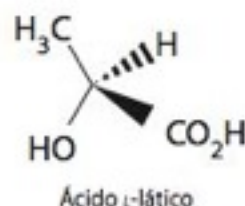
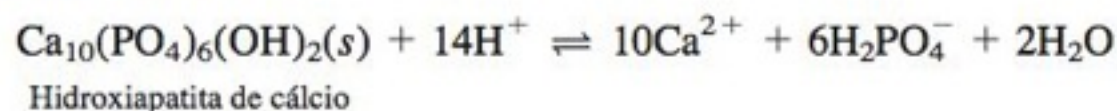
Existe um conjunto análogo de reações para K^+ , cujas constantes de equilíbrio são semelhantes àsquelas para o Na^+ .

A confiança nos valores calculados para as concentrações depende do conhecimento de todos os equilíbrios relevantes e de termos a coragem de incluí-los nos cálculos, o que não é trivial.

O $\text{p}K_2$ efetivo para o H_3PO_4 listado na referência *NIST Critically Selected Stability Constants Database 46* (2001) para uma força iônica de 0,1 M tem os seguintes valores: 6,71 para o contraíon Na^+ , 6,75 para o contraíon K^+ , e 6,92 para contraíons tetraalquilamônio não especificados. A dependência do $\text{p}K$ efetivo em relação à natureza do contraíon sugere fortemente que as reações de pares iônicos têm um papel real na química de soluções.

12-3 Dependência da Solubilidade em Relação ao pH

Um exemplo importante do efeito do pH sobre a solubilidade é a degradação dos dentes. O esmalte dentário contém o mineral hidroxiapatita, que é insolúvel em valores de pH próximos da neutralidade, mas que se dissolve em ácido porque o fosfato e o hidróxido na hidroxiapatita reagem com o H^+ :

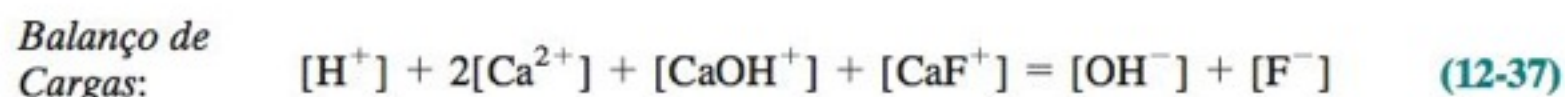
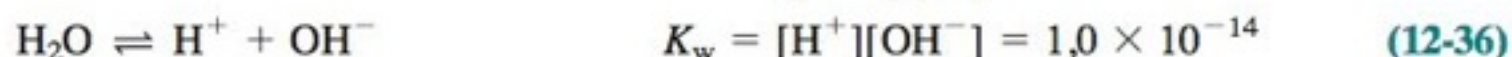
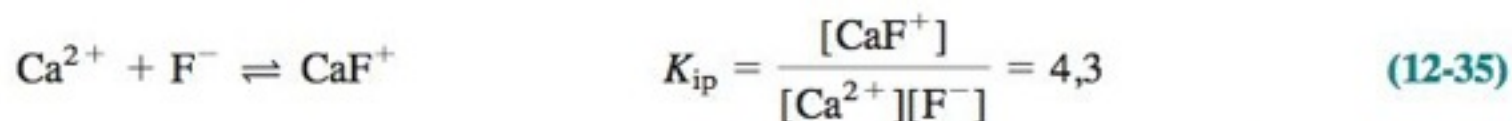
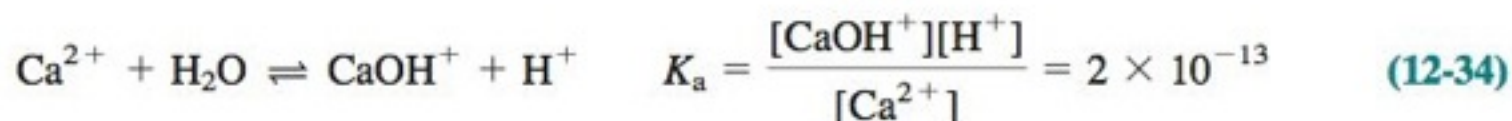
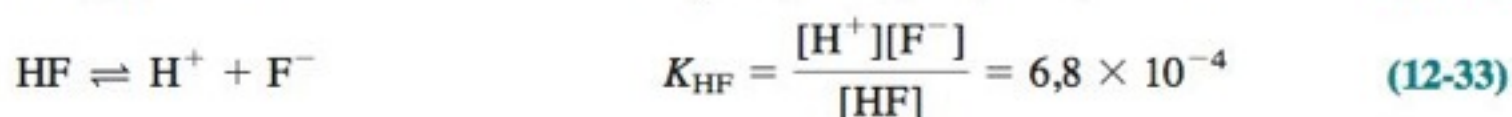
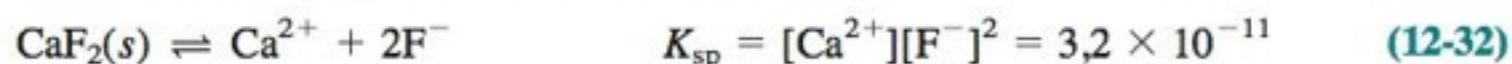


As bactérias na superfície dos dentes metabolizam açúcares e produzem ácido láctico, que diminui suficientemente o pH para dissolver lentamente o esmalte dos dentes. O flúor inibe a degradação dos dentes porque forma fluorapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, que é mais resistente a ácidos do que a hidroxiapatita.

Solubilidade do CaF_2

O mineral *fluorita*, CaF_2 , na Figura 12-5, tem uma estrutura cristalina cúbica, e sua clivagem forma frequentemente octaedros (sólido regular com oito lados, sendo cada face constituída de um triângulo equilátero) quase perfeitos. Dependendo das impurezas presentes, esse mineral assume variadas cores e pode fluorescer quando irradiado por uma lâmpada ultravioleta.

A solubilidade do CaF_2 é governada pelo K_{ps} do sal, pelas hidrólises do F^- e do Ca^{2+} e pela formação de pares iônicos entre Ca^{2+} e F^- :



Para calcular o balanço de massas, devemos levar em consideração que todas as espécies de cálcio e flúor são provenientes do CaF_2 . Consequentemente, o flúor total é igual a duas vezes o cálcio total:

$$2[\text{cálcio total}] = [\text{fluoreto total}]$$

$$2\{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaF}^+]\} = [\text{F}^-] + [\text{HF}] + [\text{CaF}^+]$$



Existem sete equações independentes e sete incógnitas. Então, temos informação suficiente.

Para simplificar, omitiremos os coeficientes de atividade, apesar de saber como utilizá-los. Resolveríamos o problema com todos os coeficientes de atividade iguais a 1, calcularíamos a força iônica e, então, calcularíamos os coeficientes de atividade através da equação de Davies. A seguir calcularíamos as constantes de equilíbrio efetivas incorporando estes coeficientes de atividade e resolveríamos o problema novamente. Após cada iteração, calcularíamos uma nova força iônica e um novo conjunto de coeficientes de atividade. Repetiríamos este processo até encontrarmos uma força iônica constante. Uau! Como somos inteligentes!

Queremos reduzir sete equações com sete incógnitas para uma equação com uma incógnita – mas isto não é fácil. Entretanto, podemos expressar todas as concentrações em função de $[\text{H}^+]$ e $[\text{F}^-]$ e, então, podemos reduzir os balanços de massas e de cargas para duas equações com duas incógnitas. As substituições a partir das expressões dos equilíbrios são vistas a seguir:

$$[\text{Ca}^{2+}] = K_{ps}/[\text{F}^-]^2 \quad [\text{HF}] = [\text{H}^+][\text{F}^-]/K_{HF}$$

$$[\text{CaOH}^+] = \frac{K_a[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_a K_{ps}}{[\text{H}^+][\text{F}^-]^2} \quad [\text{CaF}^+] = K_{pi}[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-] = \frac{K_{pi} K_{ps}}{[\text{F}^-]}$$

Os produtos de solubilidade estão no Apêndice F. A constante de dissociação ácida do HF é obtida no Apêndice G. A constante de hidrólise para o Ca é o inverso da constante de formação do CaOH^+ no Apêndice I. A constante de formação do par iônico para o CaF^+ está listada no Apêndice J.

Como utilizar os coeficientes de atividade

A primeira expressão para $[\text{CaOH}^+]$ é proveniente da Equação 12-34. A segunda expressão é obtida através da substituição de $[\text{Ca}^{2+}] = K_{ps}/[\text{F}^-]^2$ na primeira equação.

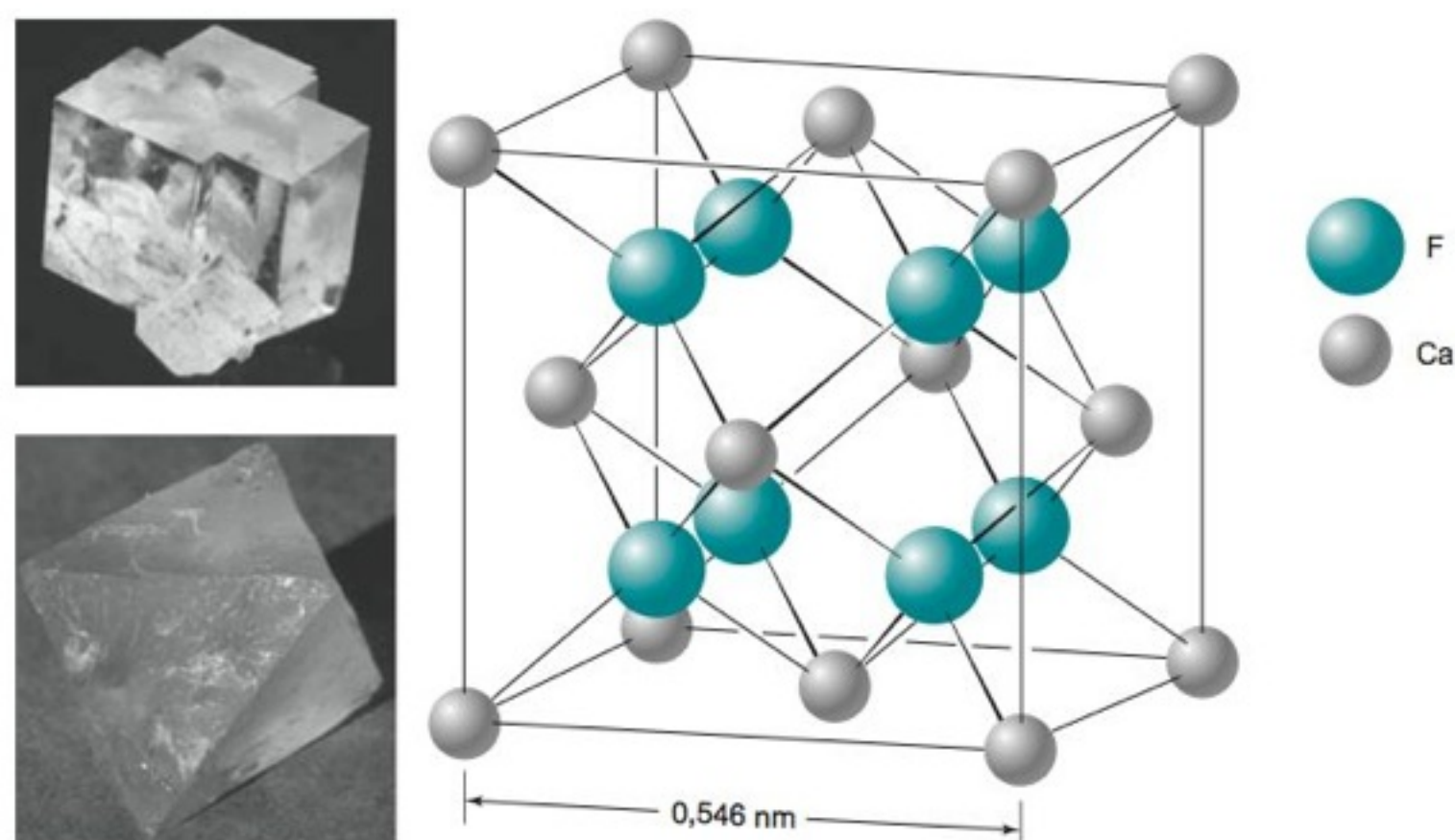


FIGURA 12-5 (a) Cristais do mineral fluorita, CaF_2 . (b) No cristal, cada íon Ca^{2+} está envolvido por oito íons F^- , localizados no vértice de um cubo. Cada íon F^- está envolvido por quatro íons Ca^{2+} situados no vértice de um tetraedro. Levando-se em conta a célula unitária vizinha, superior a esta, pode-se observar que o íon Ca^{2+} , situado no centro da face da célula unitária representada nesta figura, possui quatro íons F^- adjacentes nessa célula e mais quatro íons F^- adjacentes na célula superior.

Levando estas expressões no balanço de cargas, obtemos

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [CaF^+] - [OH^-] - [F^-] = 0 \quad (12-39a)$$

$$[H^+] + \frac{2K_{ps}}{[F^-]^2} + \frac{K_a K_{ps}}{[H^+][F^-]^2} + \frac{K_{pi} K_{ps}}{[F^-]} - \frac{K_w}{[H^+]} - [F^-] = 0 \quad (12-39b)$$

As substituições no balanço de massas fornecem

$$2[Ca^{2+}] + 2[CaOH^+] + [CaF^+] - [F^-] - [HF] = 0$$

$$\frac{2K_{ps}}{[F^-]^2} + \frac{2K_a K_{ps}}{[H^+][F^-]^2} + \frac{K_{pi} K_{ps}}{[F^-]} - [F^-] - \frac{[H^+][F^-]}{K_{HF}} = 0 \quad (12-40)$$

Podíamos fazer algumas manipulações algébricas desagradáveis de modo a resolver a Equação 12-39b para $[H^+]$ e substituir a expressão obtida para $[H^+]$ na Equação 12-40, obtendo uma equação com $[F^-]$ como única incógnita.⁵

Entretanto, em vez disto, usaremos uma planilha eletrônica para achar uma solução numérica. *Suponhamos que o pH é, de alguma maneira, fixado por um tampão.* O balanço de massas relacionando o cálcio e o fluoreto continua correto. Entretanto, o balanço de cargas não é mais válido, pois o tampão introduz íons adicionais na solução. Encontraremos um meio rápido para contornar esta perda do balanço de cargas.

Na planilha eletrônica da Figura 12-6, entramos com os valores de pH na coluna A. Calculamos $[H^+] = 10^{-pH}$ na coluna B e *estimamos* um valor para $[F^-]$ na coluna C. Utilizando esses valores de $[H^+]$ e $[F^-]$, calculamos o balanço de massas (Equação 12-40) na coluna D. Então, utilizamos a ferramenta Solver para variar os valores de $[F^-]$ na coluna C para fazer o balanço de massas igual a 0 na coluna D.

Quando o tampão é adicionado, o balanço de massas ainda é aplicável, mas o balanço de cargas original não é mais correto.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1	Calculando as concentrações de espécies na solução saturada de fluoreto de cálcio										
2											
3	K _{ps} =	3,2E-11		Balanço de massa:							
4	K _{HF} =	6,8E-04		$\frac{2K_{ps}}{[F^-]^2} + \frac{2K_aK_{ps}}{[H^+][F^-]^2} + \frac{K_{pi}K_{ps}}{[F^-]} - [F^-] - \frac{[H^+][F^-]}{K_{HF}} = 0$							
5	K _a =	2,E-13									
6	K _{pi} =	4,3									
7	K _w =	1,0E-14									Soma
8	Entrada		[F ⁻] encontrado pela ferramenta	do balanço						Soma das	
9	pH	[H ⁺]	Solver	de massa	[Ca ²⁺]	[CaOH ⁺]	[CaF ⁺]	[HF]	[OH ⁻]	cargas	
10	0	1,E+00	3,517E-05	5,6E-17	2,6E-02	5,17E-15	3,9E-06	5,17E-02	1,0E-14	1,1E+00	
11	1	1,E-01	7,561E-05	0,0E+00	5,6E-03	1,12E-14	1,8E-06	1,11E-02	1,0E-13	1,1E-01	
12	2	1,E-02	1,597E-04	-7,6E-17	1,3E-03	2,51E-14	8,6E-07	2,35E-03	1,0E-12	1,2E-02	
13	3	1,E-03	2,960E-04	-2,8E-17	3,7E-04	7,31E-14	4,6E-07	4,35E-04	1,0E-11	1,4E-03	
14	4	1,E-04	3,822E-04	-1,2E-17	2,2E-04	4,38E-13	3,6E-07	5,62E-05	1,0E-10	1,6E-04	
15	5	1,E-05	3,982E-04	-1,5E-17	2,0E-04	4,04E-12	3,5E-07	5,86E-06	1,0E-09	1,6E-05	
16	6	1,E-06	3,999E-04	-7,8E-18	2,0E-04	4,00E-11	3,4E-07	5,88E-07	1,0E-08	1,6E-06	
17	7	1,E-07	4,001E-04	-1,0E-17	2,0E-04	4,00E-10	3,4E-07	5,88E-08	1,0E-07	5,8E-08	
18	8	1,E-08	4,001E-04	-1,0E-17	2,0E-04	4,00E-09	3,4E-07	5,88E-09	1,0E-06	-9,9E-07	
19	9	1,E-09	4,001E-04	-1,1E-17	2,0E-04	4,00E-08	3,4E-07	5,88E-10	1,0E-05	-1,0E-05	
20	10	1,E-10	4,004E-04	-2,5E-17	2,0E-04	3,99E-07	3,4E-07	5,89E-11	1,0E-04	-1,0E-04	
21	11	1,E-11	4,028E-04	-8,7E-18	2,0E-04	3,95E-06	3,4E-07	5,92E-12	1,0E-03	-1,0E-03	
22	12	1,E-12	4,252E-04	-2,5E-17	1,8E-04	3,54E-05	3,2E-07	6,25E-13	1,0E-02	-1,0E-02	
23	13	1,E-13	5,770E-04	-5,5E-17	9,6E-05	1,92E-04	2,4E-07	8,48E-14	1,0E-01	-1,0E-01	
24	14	1,E-14	1,104E-03	-2,0E-17	2,6E-05	5,25E-04	1,2E-07	1,62E-14	1,0E+00	-1,0E+00	
25											
26	B10 = 10^-A10			E10 = \$B\$3/C10^2		F10 = \$B\$5*\$B\$3/(B10*C10^2)					
27	G10 = \$B\$6*\$B\$3/C10			H10 = B10*C10/\$B\$4			I10 = \$B\$7/B10				
28	D10 = 2*\$B\$3/C10^2+2*\$B\$5*\$B\$3/(B10*C10^2)+\$B\$6*\$B\$3/C10-C10-B10*C10/\$B\$4										
29	J10 = B10+2*E10+F10+G10-I10-C10										

FIGURA 12-6 Planilha eletrônica que utiliza a Ferramenta Solver para a solução saturada de CaF_2 em valores fixos de pH.

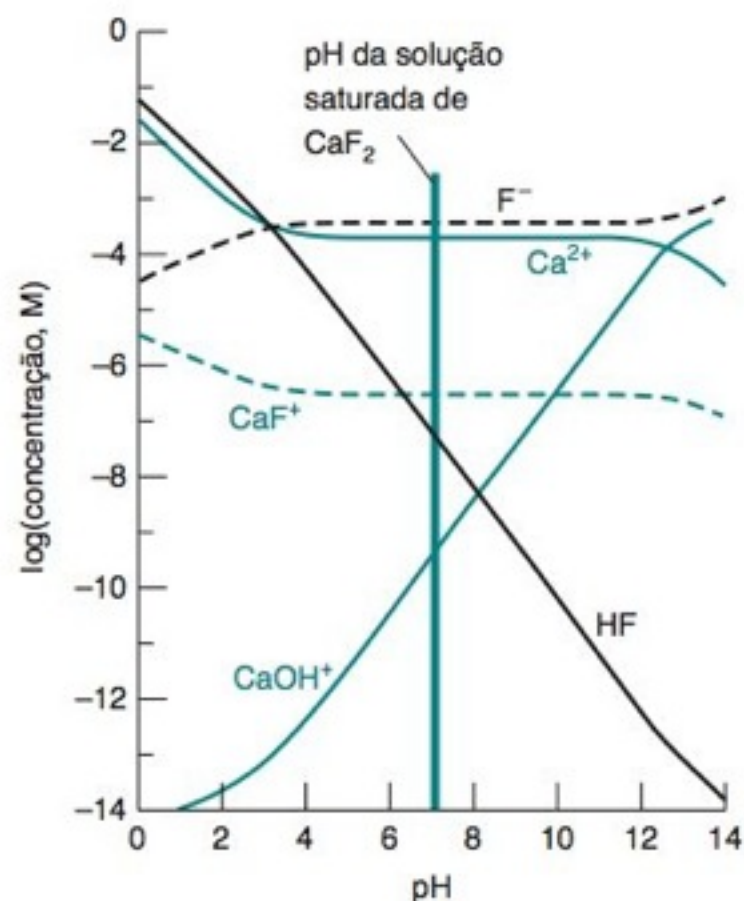


FIGURA 12-7 Dependência do pH sobre a distribuição das espécies em uma solução saturada de CaF_2 . Quando o valor do pH é diminuído, o H^+ reage com F^- para produzir HF, e $[\text{Ca}^{2+}]$ aumenta. Observe que o eixo das ordenadas está em escala logarítmica.

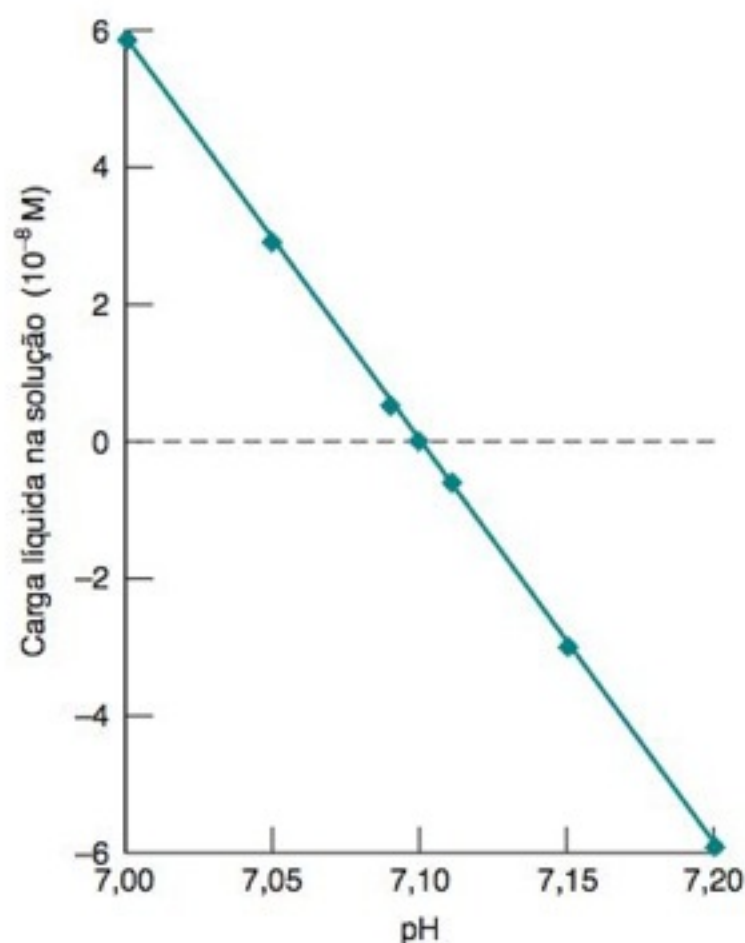


FIGURA 12-8 Carga líquida em uma solução saturada de CaF_2 decorrente da presença de H^+ , Ca^{2+} , CaOH^+ , CaF^+ , OH^- e F^- , em função do pH. A carga líquida é 0 em uma solução não tamponada em pH 7,10.

Cada linha da planilha eletrônica deve ser calculada separadamente. Por exemplo, na linha 10, foi selecionado o valor 0 na célula A10 para o pH e o valor inicial *estimado* de 0,000 1 M na célula C10 para $[\text{F}^-]$. Antes de executar a ferramenta Solver, selecionamos no menu Opções da ferramenta Solver a Precisão igual 1e-16. Na janela da ferramenta Solver, selecionamos em Definir célula de destino a célula D10, com opção Igual a marcada em Valor de e o valor digitado igual a 0. Selecionamos a célula C10 na caixa de entrada Células variáveis. A ferramenta Solver, para satisfazer o balanço de massas na célula D10, troca o valor da $[\text{F}^-]$ na célula C10 para 3,517E-5. Ao calcular o valor correto da $[\text{F}^-]$ na célula C10, as concentrações de $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CaOH}^+]$, $[\text{CaF}^+]$, $[\text{HF}]$ e $[\text{OH}^-]$ nas colunas E até I estarão automaticamente corretas.

A Figura 12-7 mostra a variação das concentrações em função do pH. Em valores baixos de pH, H^+ reage com F^- para produzir HF e aumenta a solubilidade do CaF_2 . As espécies CaF^+ e CaOH^+ são minoritárias na maioria dos valores de pH, porém o CaOH^+ se torna a espécie majoritária de cálcio em valores de pH acima de 12,7, que é o pK_a para a Reação 12-34. Uma reação que não consideramos foi a precipitação de $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$. A comparação do produto $[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ com o K_{ps} para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ indica que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ deveria precipitar em valores de pH entre 13 e 14.

Qual seria o valor do pH se não adicionássemos um tampão? A coluna J da Figura 12-6 mostra a carga líquida da Equação 12-39a, que inclui todos os íons, exceto os que seriam provenientes do tampão. O pH da solução não tamponada é o pH onde o valor da coluna J é 0. A carga líquida vai até 0 próximo do pH 7. Cálculos mais apurados, na Figura 12-8, mostram que a carga líquida é 0 no pH 7,10. Então, a previsão para o valor de pH de uma solução saturada de CaF_2 é 7,10 (ignorando os coeficientes de atividade).

A Chuva Ácida Dissolve Minerais e Cria Riscos Ambientais

Em geral, sais de íons básicos, tais como F^- , OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , CO_4^{2-} e PO_4^{3-} , têm a solubilidade aumentada em valores baixos de pH, pois esses ânions reagem com o H^+ . A Figura 12-9 mostra que o mármore, que é predominantemente CaCO_3 , dissolve mais facilmente quando a acidez da chuva aumenta. Muitos dos ácidos presentes na chuva vêm das emissões de SO_2 , provenientes da combustão de combustíveis contendo enxofre, e dos óxidos de nitrogênio, produzidos por todos os tipos de combustão. O SO_2 , por exemplo, reage no ar para produzir o ácido sulfúrico $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{oxidação}} \text{H}_2\text{SO}_4$, que retorna para o solo na chuva ácida.

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na Terra (depois do oxigênio e do silício), mas está firmemente preso em minerais insolúveis, tais como a caulinita ($\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$) e a bauxita (AlOOH). A chuva ácida provocada pelas atividades humanas é uma mudança recente para o nosso planeta, que está introduzindo formas solúveis de alumínio (de chumbo e mercúrio) no meio ambiente.⁶ A Figura 12-10 mostra que, acima

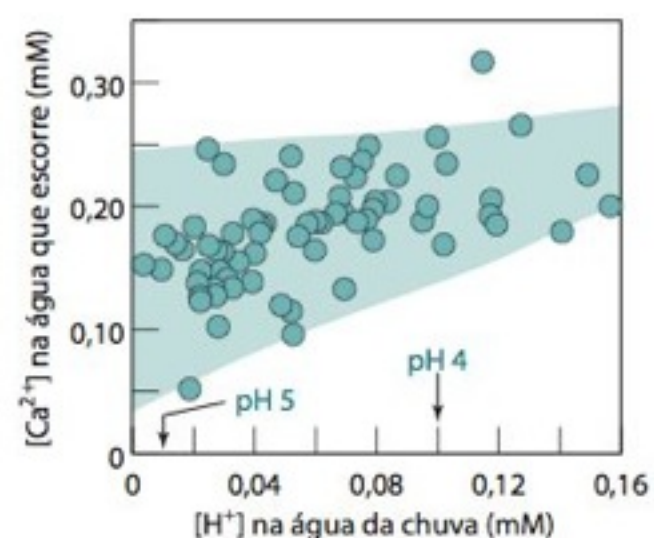


FIGURA 12-9 A concentração de cálcio na água que escorre sobre o mármore (principalmente CaCO_3) devido à chuva ácida aumenta muito quando a $[\text{H}^+]$ na água da chuva aumenta. [Dados de P. A. Baedecker e M. M. Reddy, "The Erosion of Carbonate Stone by Acid Rain", *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 104.]

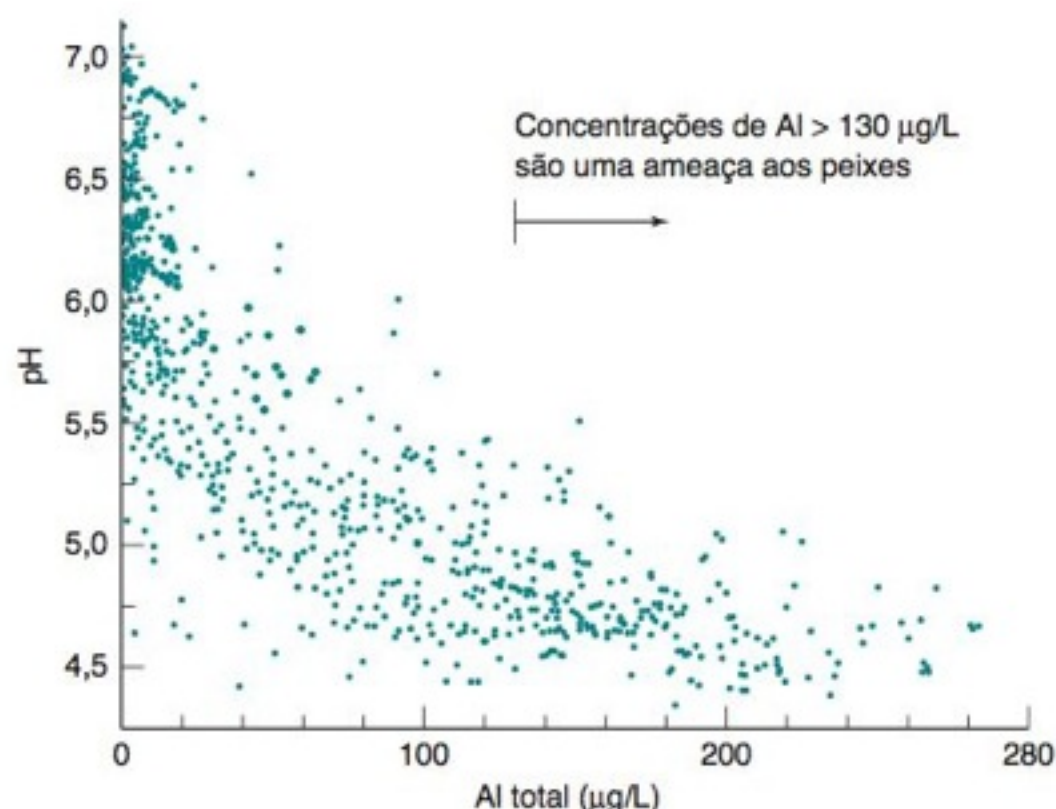
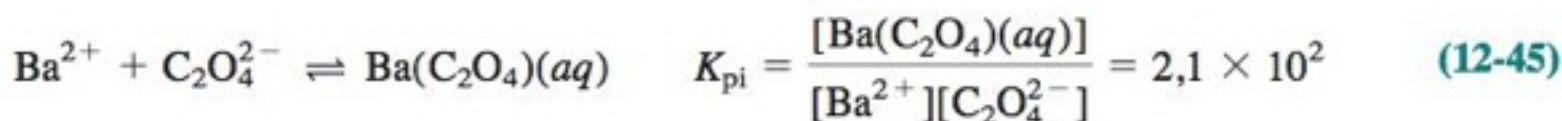
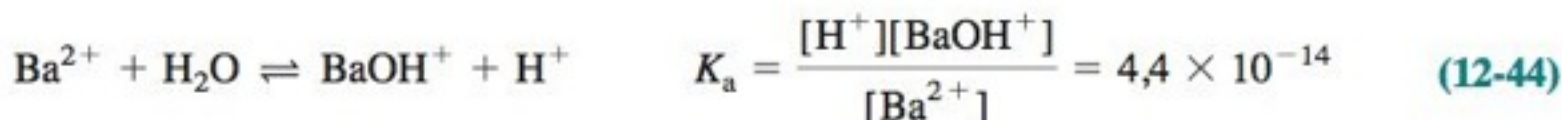
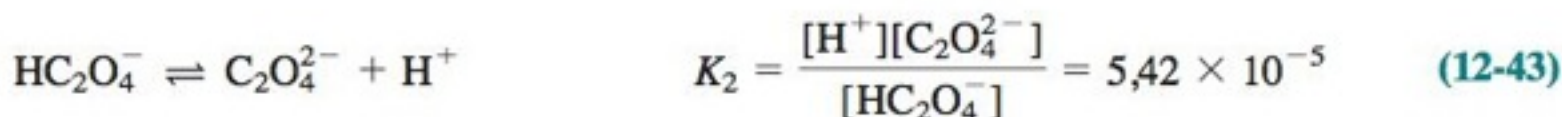
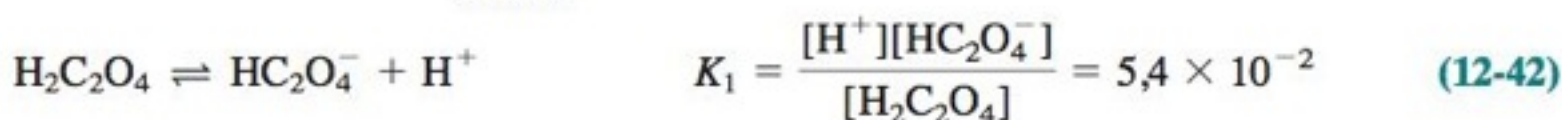
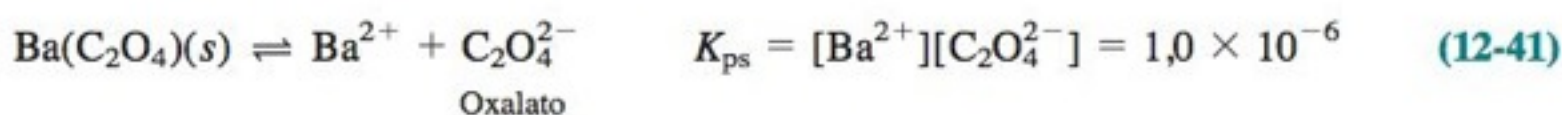
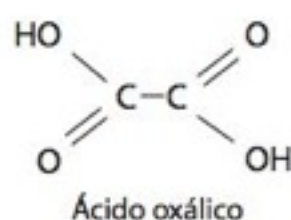


FIGURA 12-10 Relação entre o alumínio total (incluindo espécies dissolvidas e espécies em suspensão) em 1 000 lagos noruegueses em função do pH da água do lago. Quanto mais ácida a água, maior é a concentração de alumínio. [De G. Howells, *Acid Rains and Acid Waters*, 2nd ed. (Hertfordshire: Ellis Horwood, 1995).]

de pH 5, o alumínio é solubilizado a partir dos seus minerais e que a sua concentração nas águas dos lagos aumenta rapidamente. Em uma concentração de 130 µg/L, o alumínio mata os peixes. No ser humano, altas concentrações de alumínio causam demência, amolecimento de ossos e anemia. Suspeita-se de que o alumínio seja um possível causador do mal de Alzheimer. Embora os elementos metálicos dos minerais sejam liberados pelo ácido, a concentração e a disponibilidade dos íons metálicos no meio ambiente tendem a ser reguladas pela matéria orgânica que se liga aos íons metálicos.⁷

Solubilidade do Oxalato de Bário

Consideramos agora a dissolução de $\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)$, cujo ânion é *dibásico* e cujo cátion é um ácido fraco.⁸ A química nesse sistema é



O valor do K_{ps} é aplicável em $\mu = 0,1 \text{ M}$ e 20°C . O K_{ps} é para $\mu = 0$ e 18°C . K_1 , K_2 e K_a são usadas em $\mu = 0$ e 25°C . Na falta de informações melhores usaremos esse conjunto misto de constantes de equilíbrio.

O balanço de cargas é

$$\text{Balanço de carga: } [\text{H}^+] + 2[\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaOH}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (12-46)$$

O balanço de massas determina que o número total de mols de bário é igual ao número total de mols de oxalato:

$$[\text{Bário total}] = [\text{oxalato total}]$$

$$[\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaOH}^+] + [\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)(aq)] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)(aq)]$$

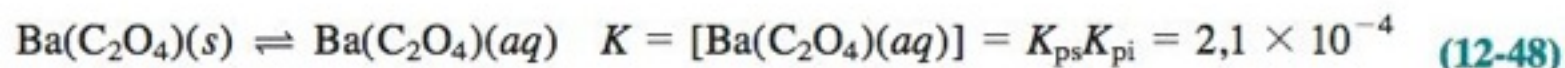
$$\text{Balanço de massa: } \underbrace{[\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaOH}^+]}_{F_{\text{Ba}}} = \underbrace{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}_{F_{\text{H}_2\text{Ox}}} \quad (12-47)$$

Ba^{2+} é um ácido fraco.

Pares iônicos

Existem oito incógnitas e oito equações independentes (incluindo $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$), o que significa que temos informação suficiente para calcular a concentração de todas as espécies.

Vamos considerar a formação de pares iônicos adicionando as Reações 12-41 e 12-45 para calcular



Estamos definindo F_{Ba} e $F_{\text{H}_2\text{O}}$ para eliminar o par iônico $\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)(aq)$.

Portanto, $[\text{BaC}_2\text{O}_4(aq)] = 2,1 \times 10^{-4} \text{ M}$ enquanto o $\text{BaC}_2\text{O}_4(s)$ não dissolvido estiver presente.

Agora, nossas velhas conhecidas, as equações de composição fracionária. Abreviando o ácido oxálico como H_2Ox , podemos escrever

$$[\text{H}_2\text{Ox}] = \alpha_{\text{H}_2\text{Ox}} F_{\text{H}_2\text{Ox}} = \frac{[\text{H}^+]^2 F_{\text{H}_2\text{Ox}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} \quad (12-49)$$

O par iônico $\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)(aq)$ tem uma concentração constante neste sistema.

$$[\text{HOx}^-] = \alpha_{\text{HOx}^-} F_{\text{H}_2\text{Ox}} = \frac{K_1[\text{H}^+] F_{\text{H}_2\text{Ox}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} \quad (12-50)$$

$$[\text{Ox}^{2-}] = \alpha_{\text{Ox}^{2-}} F_{\text{H}_2\text{Ox}} = \frac{K_1K_2 F_{\text{H}_2\text{Ox}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} \quad (12-51)$$

Os íons Ba^{2+} e BaOH^+ também são um par conjugado ácido-base. O Ba^{2+} comporta-se como um ácido monoprotico, HA , e o BaOH^+ é a sua base conjugada, A^- .

$$[\text{Ba}^{2+}] = \alpha_{\text{Ba}^{2+}} F_{\text{Ba}} = \frac{[\text{H}^+] F_{\text{Ba}}}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (12-52)$$

$$F_{\text{Ba}} = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaOH}^+]$$

$$[\text{BaOH}^+] = \alpha_{\text{BaOH}^+} F_{\text{Ba}} = \frac{K_a F_{\text{Ba}}}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (12-53)$$

Vamos supor que o pH é fixado pela adição de um tampão (e que, portanto, o balanço de cargas da Equação 12-46 não é mais válido). A partir do K_{ps} , podemos escrever

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \alpha_{\text{Ba}^{2+}} F_{\text{Ba}} \alpha_{\text{Ox}^{2-}} F_{\text{H}_2\text{Ox}}$$

Mas o balanço de massas da Equação 12-47 nos indica que $F_{\text{Ba}} = F_{\text{H}_2\text{Ox}}$. Portanto,

$$K_{ps} = \alpha_{\text{Ba}^{2+}} F_{\text{Ba}} \alpha_{\text{Ox}^{2-}} F_{\text{H}_2\text{Ox}} = \alpha_{\text{Ba}^{2+}} F_{\text{Ba}} \alpha_{\text{Ox}^{2-}} F_{\text{Ba}} \Rightarrow F_{\text{Ba}} = \sqrt{\frac{K_{ps}}{\alpha_{\text{Ba}^{2+}} \alpha_{\text{Ox}^{2-}}}} \quad (12-54)$$

Na planilha eletrônica da Figura 12-11, o pH é especificado na coluna A. Deste pH, mais K_1 e K_2 , podemos calcular as frações $\alpha_{\text{H}_2\text{Ox}}$, α_{HOx^-} e $\alpha_{\text{Ox}^{2-}}$ e a partir das Equações 12-49 até 12-51, nas colunas C, D e E. A partir do pH e do K_a , calculam-se as frações usando-se as Equações 12-52 e 12-53, nas colunas F e G. As concentrações totais de bário e oxalato, F_{Ba} e $F_{\text{H}_2\text{Ox}}$, são iguais e calculadas por meio da Equação 12-54 na coluna H. Em uma planilha eletrônica real, poderíamos continuar a inclusão de colunas para a direita com a coluna I. Para ajustar nesta página, a planilha eletrônica foi continuada na linha 18. Nesta seção mais baixa, as concentrações de $[\text{Ba}^{2+}]$ e $[\text{BaOH}^+]$ são calculadas a partir das Equações 12-52 e 12-53. $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$, $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ e $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ são determinadas a partir das Equações 12-49 até 12-51.

A carga líquida ($= [\text{H}^+] + 2[\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaOH}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HC}_2\text{O}_4^-] - 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$) é calculada inicialmente na célula H19. Se não adicionarmos um tampão para fixar o pH, a carga líquida será 0. A carga líquida varia de um valor positivo para um valor negativo para os valores de pH entre 6 e 8. Utilizando a ferramenta Solver, podemos estimar o valor do pH na célula A11, fazendo variar o valor da carga líquida até 0 na célula H23 (com a Precisão da ferramenta Solver = 1e-16). Esse valor de pH, 7,64, é o valor do pH da solução não tamponada.

Os resultados da Figura 12-12 mostram que a solubilidade do oxalato de bário é constante e igual a 10^{-3} M no meio do intervalo de variação do pH. A solubilidade aumenta para valores de pH abaixo de 5 porque o $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ reage com o H^+ para formar HC_2O_4^- . A solubilidade aumenta para valores de pH acima de 13 porque o Ba^{2+} reage com o OH^- para formar o BaOH^+ .

FIGURA 12-11 Planilha eletrônica para a solução saturada de BaC_2O_4 . A ferramenta Solver foi utilizada para encontrar o valor do pH, na célula A11, necessário para fazer a carga líquida igual a 0 na célula H23.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Calculando as concentrações de espécies na solução saturada de oxalato de bário							
2								
3	K _{ps} =	1,0E-06		K ₁ =	5,4E-02		K _{pl} =	2.1E+02
4	K _a =	4,4E-14		K ₂ =	5,42E-05		K _w =	1.0E-14
5								F _{Ba}
6	pH	[H ⁺]	α(H ₂ Ox)	α(HOx ⁻)	α(Ox ²⁻)	α(Ba ²⁺)	α(BaOH ⁺)	= F _{H₂Ox}
7	0	1,E+00	9,5E-01	5,1E-02	2,8E-06	1,0E+00	4,4E-14	6,0E-01
8	2	1,E-02	1,6E-01	8,4E-01	4,6E-03	1,0E+00	4,4E-12	1,5E-02
9	4	1,E-04	1,2E-03	6,5E-01	3,5E-01	1,0E+00	4,4E-10	1,7E-03
10	6	1,E-06	3,4E-07	1,8E-02	9,8E-01	1,0E+00	4,4E-08	1,0E-03
11	7,643	2,E-08	1,8E-10	4,2E-04	1,0E+00	1,0E+00	1,9E-06	1,0E-03
12	8	1,E-08	3,4E-11	1,8E-04	1,0E+00	1,0E+00	4,4E-06	1,0E-03
13	10	1,E-10	3,4E-15	1,8E-06	1,0E+00	1,0E+00	4,4E-04	1,0E-03
14	12	1,E-12	3,4E-19	1,8E-08	1,0E+00	9,6E-01	4,2E-02	1,0E-03
15	14	1,E-14	3,4E-23	1,8E-10	1,0E+00	1,9E-01	8,1E-01	2,3E-03
16								
17								carga
18	pH	[Ba ²⁺]	[BaOH ⁺]	[H ₂ Ox]	[HOx ⁻]	[Ox ²⁻]	[OH ⁻]	líquida
19	0	6,0E-01	2,6E-14	5,7E-01	3,1E-02	1,7E-06	1,0E-14	2,2E+00
20	2	1,5E-02	6,5E-14	2,3E-03	1,2E-02	6,7E-05	1,0E-12	2,7E-02
21	4	1,7E-03	7,4E-13	2,0E-06	1,1E-03	5,9E-04	1,0E-10	1,2E-03
22	6	1,0E-03	4,4E-11	3,4E-10	1,8E-05	9,9E-04	1,0E-08	1,9E-05
23	7,643	1,0E-03	1,9E-09	1,8E-13	4,2E-07	1,0E-03	4,4E-07	6,9E-18
24	8	1,0E-03	4,4E-09	3,4E-14	1,8E-07	1,0E-03	1,0E-06	-8.1E-07
25	10	1,0E-03	4,4E-07	3,4E-18	1,8E-09	1,0E-03	1,0E-04	-1,0E-04
26	12	9,8E-04	4,3E-05	3,5E-22	1,9E-11	1,0E-03	1,0E-02	-1,0E-02
27	14	4,3E-04	1,9E-03	7,9E-26	4,3E-13	2,3E-03	1,0E+00	-1,0E+00
28								
29	B7 = 10^-A7						B19 = F7*H7	
30	C7 = \$B7^2/(\$B7^2+\$B7*\$E\$3+\$E\$3*\$E\$4)						C19 = G7*H7	
31	D7 = \$B7*\$E\$3/(\$B7^2+\$B7*\$E\$3+\$E\$3*\$E\$4)						D19 = C7*H7	
32	E7 = \$E\$3*\$E\$4/(\$B7^2+\$B7*\$E\$3+\$E\$3*\$E\$4)						E19 = D7*H7	
33	F7 = B7/(B7+\$B\$4)						F19 = E7*H7	
34	G7 = \$B\$4/(B7+\$B\$4)						G19 = \$H\$4/B7	
35	H7 = SQRT(\$B\$3/(E7*F7))				H19 = B7+2*B19+C19-G19-E19-2*F19			

Como observação final vemos que a solubilidade do $\text{Ba}(\text{OH})_2(s)$ não é ultrapassada. O cálculo do produto $[\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ mostra que o valor de $K_{ps} = 3 \times 10^{-4}$ não é ultrapassado abaixo do valor de pH 13,9. Podemos prever que o $\text{Ba}(\text{OH})_2(s)$ começará a precipitar no valor de pH 13,9.

12-4 Analisando as Titulações Ácido-Base com Gráficos de Bjerrum⁹

Niels Bjerrum (1879-1958) foi um físico-químico dinamarquês que fez contribuições fundamentais para a química inorgânica de coordenação e é responsável por muito do nosso conhecimento sobre ácidos, bases e curvas de titulação.¹⁰

Um *gráfico de Bjerrum*, também chamado de *gráfico de diferença*, é um excelente meio de extrair constantes de formação metal-ligante ou constantes de dissociação ácida de dados de titulações obtidos através de eletrodos. Iremos aplicar o gráfico de Bjerrum em uma curva de titulação ácido-base.

Deduziremos a equação fundamental para um ácido diprótico, H_2A , e estenderemos sua utilização para um ácido genérico, H_nA . A fração média de prótons ligada a H_2A varia de 0 a 2 e é definida como

$$\bar{n}_H = \frac{\text{número de mols de H}^+ \text{ ligados}}{\text{número total de mols do ácido fraco}} = \frac{2[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} \quad (12-55)$$

Podemos medir \bar{n}_H através de uma titulação iniciada com uma mistura de A mmol de H_2A e C mmol de HCl em V_0 mL. A razão para misturarmos HCl é aumentar o grau de protona-

ção de H_2A , que está parcialmente dissociado na ausência de HCl. Titulamos a solução com NaOH padrão cuja concentração é C_b mol/L. Após a adição de v mL de NaOH, o número de mmol de Na^+ em solução é $C_b v$.

Para manter a força iônica aproximadamente constante, a solução de H_2A e HCl contém KCl 0,10 M, sendo as concentrações de H_2A e HCl muito menores do que 0,10 M. A solução de NaOH é suficientemente concentrada, de maneira que o volume adicionado é pequeno comparado a V_0 .

O balanço de cargas para a solução titulante é

$$[H^+] + [Na^+] + [K^+] = [OH^-] + [Cl^-]_{HCl} + [Cl^-]_{KCl} + [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

onde $[Cl^-]_{HCl}$ é proveniente do HCl e $[Cl^-]_{KCl}$ proveniente do KCl. Mas, $[K^+] = [Cl^-]_{KCl}$; logo podemos cancelar esses termos. O balanço de cargas líquido é

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]_{HCl} + [HA^-] + 2[A^{2-}] \quad (12-56)$$

O denominador da Equação 12-55 é $F_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$. O numerador pode ser escrito como $2F_{H_2A} - [HA^-] - 2[A^{2-}]$. Desse modo

$$\bar{n}_H = \frac{2F_{H_2A} - [HA^-] - 2[A^{2-}]}{F_{H_2A}} \quad (12-57)$$

A partir da Equação 12-56, podemos escrever: $-[HA^-] - 2[A^{2-}] = [OH^-] + [Cl^-]_{HCl} - [H^+] - [Na^+]$. Substituindo esta expressão no numerador da Equação 12-57, obtemos

$$\bar{n}_H = \frac{2F_{H_2A} + [OH^-] + [Cl^-]_{HCl} - [H^+] - [Na^+]}{F_{H_2A}} = 2 + \frac{[OH^-] + [Cl^-]_{HCl} - [H^+] - [Na^+]}{F_{H_2A}}$$

Para o ácido poliprótico genérico H_nA , a fração média de prótons ligados se torna

$$\bar{n}_H = n + \frac{[OH^-] + [Cl^-]_{HCl} - [H^+] - [Na^+]}{F_{H_nA}} \quad (12-58)$$

Cada termo do lado direito da Equação 12-58 é conhecido durante a titulação. Para os reagentes misturados, podemos dizer

$$F_{H_2A} = \frac{\text{mmol } H_2A}{\text{volume total}} = \frac{A}{V_0 + v} \quad [Cl^-]_{HCl} = \frac{\text{mmol HCl}}{\text{volume total}} = \frac{C}{V_0 + v}$$

$$[Na^+] = \frac{\text{mmol NaOH}}{\text{volume total}} = \frac{C_b v}{V_0 + v}$$

Os valores de $[H^+]$ e $[OH^-]$ são medidos através de um eletrodo de pH e calculados como a seguir: consideramos que o valor efetivo de K_w , aplicado para $\mu = 0,10$ M seja $K'_w = K_w / (\gamma_{H^+} \gamma_{OH^-}) = [H^+][OH^-]$ (Equação 12-25). Lembrando que $pH = -\log([H^+] \gamma_{H^+})$, podemos escrever

$$[H^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H^+}} \quad [OH^-] = \frac{K'_w}{[H^+]} = 10^{(pH - pK'_w)} \cdot \gamma_{H^+}$$

A substituição deste resultado na Equação 12-58 fornece a fração medida de prótons ligados:

$$\bar{n}_H(\text{experimental}) = n + \frac{10^{(pH - pK'_w)} \cdot \gamma_{H^+} + C/(V_0 + v) - (10^{-pH})/\gamma_{H^+} - C_b v/(V_0 + v)}{A/(V_0 + v)} \quad (12-59)$$

Nas titulações ácido-base, um **gráfico de Bjerrum**, ou *gráfico de diferença*, é o gráfico da fração média de prótons ligados de um ácido contra o valor do pH. A fração média é o valor de \bar{n}_H calculado através da Equação 12-59. Para a formação de complexos, o gráfico de Bjerrum fornece o número médio de ligantes ligados em um metal contra pL (= $-\log[\text{ligante}]$).

A Equação 12-59 fornece o valor medido de \bar{n}_H . Qual é o valor teórico? Para um ácido diprótico, a fração média teórica de prótons ligados é

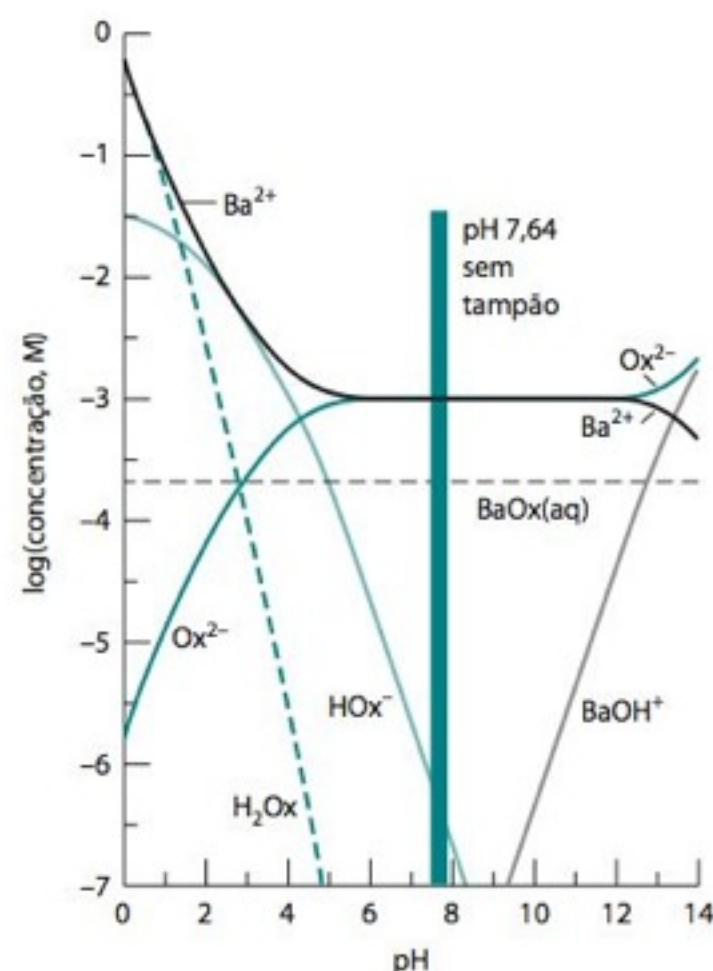


FIGURA 12-12 Dependência do valor do pH sobre as concentrações das espécies na solução saturada de BaC_2O_4 . Quando o valor do pH diminui, o H^+ reage com $C_2O_4^{2-}$ para produzir $HC_2O_4^-$ e $H_2C_2O_4$, e a concentração de Ba^{2+} aumenta.

Fração experimental de prótons ligados a um ácido poliprótico.

Se a Equação 12-60 não for óbvia, ela pode ser deduzida a partir da Equação 12-55 escrevendo-se o seu lado direito como

$$\begin{aligned} & \frac{2[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} \\ &= \frac{2[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-]}{F_{\text{H}_2\text{A}}} \\ &= \frac{2[\text{H}_2\text{A}]}{F_{\text{H}_2\text{A}}} + \frac{[\text{HA}^-]}{F_{\text{H}_2\text{A}}} \\ &= 2\alpha_{\text{H}_2\text{A}} + \alpha_{\text{HA}^-} \end{aligned}$$

Os melhores valores de K_1 e K_2 minimizam a soma dos quadrados dos resíduos.

$\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
Glicina

$\text{p}K_1 = 2,35$ em $\mu = 0$

$\text{p}K_2 = 9,78$ em $\mu = 0$

$$\bar{n}_{\text{H}}(\text{teórico}) = 2\alpha_{\text{H}_2\text{A}} + \alpha_{\text{HA}^-} \quad (12-60)$$

onde $\alpha_{\text{H}_2\text{A}}$ é a fração do ácido na forma H_2A e α_{HA^-} é a fração na forma HA^- . Neste momento, estamos aptos a escrever as expressões para $\alpha_{\text{H}_2\text{A}}$ e α_{HA^-} e mesmo dormindo.

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} \quad \alpha_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{H}^+]K_1}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} \quad (12-61)$$

Podemos extrair os valores de K_1 e K_2 , a partir do gráfico de uma titulação experimental, construindo um gráfico de Bjerrum com a Equação 12-59. Este gráfico é o valor de \bar{n}_{H} contra o valor do pH. Ajustamos, então, a curva teórica (Equação 12-60) à curva experimental, pelo método dos mínimos quadrados, para encontrar os valores de K_1 e K_2 que minimizam a soma dos quadrados dos resíduos:

$$\Sigma (\text{resíduos})^2 = \Sigma [\bar{n}_{\text{H}}(\text{experimental}) - \bar{n}_{\text{H}}(\text{teórico})]^2 \quad (12-62)$$

Os dados experimentais para uma titulação do aminoácido glicina são mostrados na Figura 12-13. O volume inicial de 40,0 mL de solução contém 0,190 mmol de glicina e 0,232 mmol de HCl para aumentar a fração da espécie $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, completamente protonada. Foram adicionadas alíquotas de NaOH 0,490 5 M e medidos os valores de pH após cada adição. Os volumes e os valores de pH estão listados nas colunas A e B a partir da linha 16. A precisão do valor do pH foi até a terceira casa decimal (0,001), mas a exatidão da medida do pH, na melhor das hipóteses, é de $\pm 0,02$.

Os valores de entrada para a concentração, o volume e o número de mols estão nas células B3:B6 da Figura 12-13. A célula B7 tem o valor 2 para indicar que a glicina é um ácido diprótico. A célula B8 tem o coeficiente de atividade do H^+ calculado através da equação de Davies, Equação 12-18. A célula B9 começa com o valor efetivo de $\text{p}K'_w = 13,797$ (KCl 0,1 M).¹¹ Deixamos que $\text{p}K'_w$ varie de modo a obter-se o melhor ajuste dos dados experimentais. Temos então o valor de 13,807 na célula B9. As células B10 e B11 começaram com valores estimados para $\text{p}K_1$ e $\text{p}K_2$ da glicina. Utilizamos os valores 2,35 e 9,78, para $\mu = 0$, da Tabela 9-1. Como é explicado na próxima subseção, usaremos a ferramenta Solver

FIGURA 12-13 Planilha eletrônica para o gráfico de Bjerrum da titulação de 0,190 mmol de glicina e 0,232 mmol de HCl em 40,0 mL através de uma solução de NaOH 0,490 5 M. As células A16:B27 fornecem somente uma fração dos dados experimentais. [Os dados completos estão listados no Problema 12-16 e foram cedidos por A. Kraft, da Universidade de Heriot-Watt.]

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Gráfico de Bjerrum para a glicina								
2				C16 = 10^-B16/\$B\$8					
3	Titulante NaOH =	0,4905	C _b (M)	D16 = 10^-B\$9/C16					
4	Volume inicial =	40	V ₀ (mL)	E16 = \$B\$7+(\$B\$6-\$B\$3*A16-(C16-D16)*(\$B\$4+A16))/B\$5					
5	Glicina =	0,190	L (mmol)	F16 + \$C16^2/(\$C16^2+\$C16*\$E\$10+\$E\$10*\$E\$11)					
6	HCl adicionado =	0,232	A (mmol)	G16 = \$C16*\$E\$10/(\$C16^2+\$C16*\$E\$10+\$E\$10*\$E\$11)					
7	Número de H ⁺ =	2	n	H16 = 2*F16+G16					
8	Coef. atividade	0,78	γ _H	I16 = (E16-H16)^2					
9	pK _w ' =	13,807							
10	pK ₁ =	2,312		K ₁ =	0,0048713	= 10^-B10			
11	pK ₂ =	9,625		K ₂ =	2,371E-10	= 10^-B11			
12	Σ(resíduo) ² =	0,0048	= soma da coluna I						
13									
14	v	pH	[H ⁺] =	[OH ⁻] =	Medido			Teórico	(resíduos) ² =
15	mL NaOH		(10 ^{-pH})/γ _H	(10 ^{-pK_w})/[H ⁺]	n _H	α _{H2A}	α _{HA-}	n _H	(n _{exp} -n _{teó}) ²
16	0,00	2,234	7,48E-03	2,08E-12	1,646	0,606	0,394	1,606	0,001656
17	0,02	2,244	7,31E-03	2,13E-12	1,630	0,600	0,400	1,600	0,000879
18	0,04	2,254	7,14E-03	2,18E-12	1,612	0,595	0,405	1,595	0,000319
19	0,06	2,266	6,95E-03	2,24E-12	1,601	0,588	0,412	1,588	0,000174
20	0,08	2,278	6,76E-03	2,30E-12	1,589	0,581	0,419	1,581	0,000056
21	0,10	2,291	6,56E-03	2,38E-12	1,578	0,574	0,426	1,574	0,000020
22	:								
23	0,50	2,675	2,71E-03	5,75E-12	1,353	0,357	0,643	1,357	0,000022
24	:								
25	1,56	11,492	4,13E-12	3,77E-03	0,016	0,000	0,017	0,017	0,000000
26	1,58	11,519	3,88E-12	4,01E-03	0,018	0,000	0,016	0,016	0,000004
27	1,60	11,541	3,69E-12	4,22E-03	0,015	0,000	0,015	0,015	0,000000

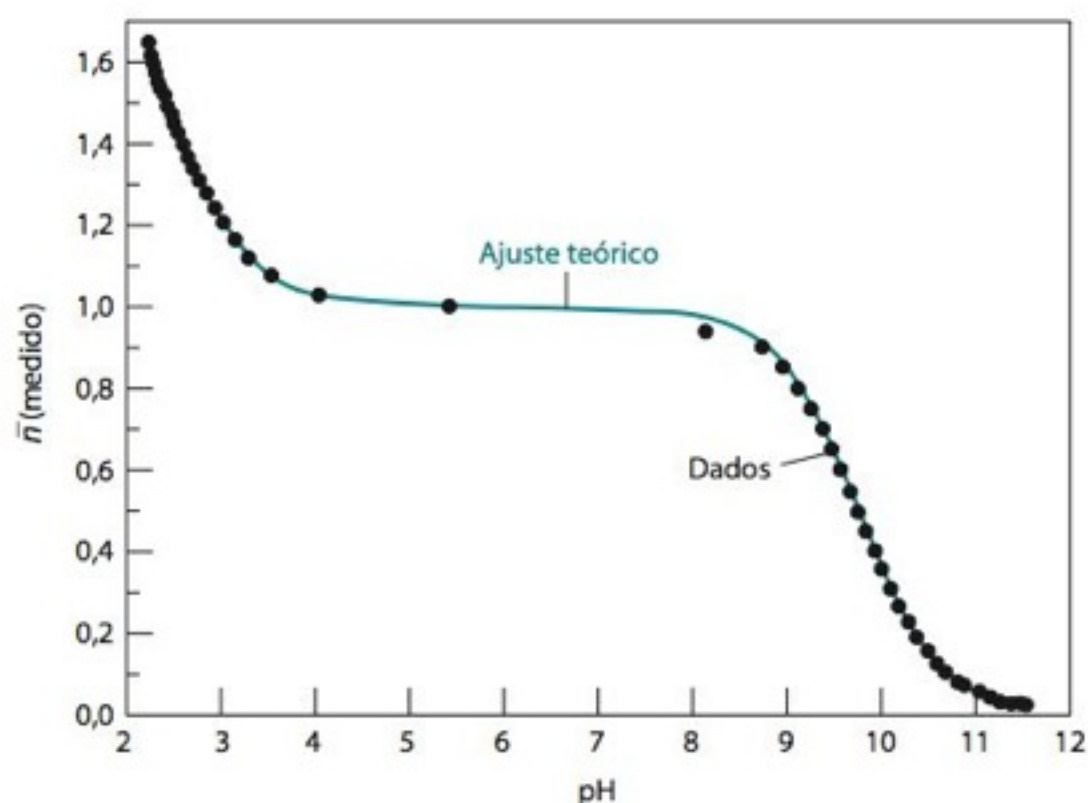


FIGURA 12-14 Gráfico de Bjerrum para a titulação da glicina. Muitos pontos experimentais foram omitidos da figura por uma questão de clareza.

para variar os valores de pK_1 , pK_2 e pK'_w de modo a obtermos o melhor ajuste dos dados experimentais, fornecendo os valores 2,312 e 9,625 nas células B10 e B11.

A planilha eletrônica da Figura 12-13 calcula $[H^+]$ e $[OH^-]$ nas colunas C e D a partir da linha 16. A fração média de protonação, \bar{n}_H , obtida da Equação 12-59, está na coluna E. O gráfico de Bjerrum na Figura 12-14 mostra \bar{n}_H contra o valor do pH. Os valores de α_{H_2A} e α_{HA^-} são calculados nas colunas F e G a partir da Equação 12-61, e \bar{n}_H é calculado a partir da Equação 12-60 na coluna H. A coluna I contém os quadrados dos resíduos, $[\bar{n}_H(\text{calculado}) - \bar{n}_H(\text{teórico})]^2$. A soma dos quadrados dos resíduos está na célula B12.

Utilizando a Ferramenta Solver do Excel para Otimizar Mais de Um Parâmetro

Queremos os valores de pK'_w , pK_1 e pK_2 que minimizam a soma dos quadrados dos resíduos na célula B12. Para isso, selecionamos a opção Solver no menu ferramentas. Na janela da ferramenta Solver, selecionamos em Definir célula de destino a célula B12, na opção Igual a marcamos **Mín** e em Células variáveis B9, B10, B11. Então, clicamos em Resolver e a ferramenta Solver calcula os melhores valores nas células B9, B10 e B11 para minimizar a soma dos quadrados dos resíduos na célula B12. Começando com os valores 13,797, 2,35 e 9,78 nas células B9, B10 e B11 obtemos uma soma dos quadrados dos resíduos igual a 0,110 na célula B12. Após a execução da ferramenta Solver, os valores das células B9, B10 e B11 mudam para 13,807, 2,312 e 9,625. A soma na célula B12 é reduzida para 0,004 8. Quando utilizamos a ferramenta Solver para otimizar vários parâmetros de uma só vez, é uma boa ideia tentar valores iniciais diferentes para vermos se a mesma solução é alcançada. Algumas vezes, um mínimo local é alcançado e pode não ser o menor valor atingível a partir de outros pontos no espaço dos parâmetros.

A curva teórica $\bar{n}_H = 2\alpha_{H_2A} + \alpha_{HA^-}$ utilizando os resultados obtidos através da ferramenta Solver contidos nas colunas F, G e H da Figura 12-13 é mostrada através de uma curva sólida na Figura 12-14. A curva se ajusta muito bem aos dados experimentais, sugerindo que obtivemos valores confiáveis para pK_1 e pK_2 .

Podemos parecer inapropriado permitir a variação de pK'_w , pois pensamos conhecer o valor de pK'_w desde o início. A mudança do valor de pK'_w de 13,797 para 13,807 melhorou significativamente o ajuste. O valor 13,797 fornece valores de \bar{n}_H calculado que se aproximam de 0,04 no final da titulação da Figura 12-14. Esse comportamento é qualitativamente incorreto, pois \bar{n}_H precisa se aproximar de 0 em valores altos de pH. Uma pequena mudança no valor de pK'_w melhora muito o ajuste quando \bar{n}_H se aproxima de 0.

Estritamente falando, pK_1 e pK_2 deveriam ser escritas com "apóstrofes" para indicar que seus valores são aplicáveis em KCl 0,10 M. Retiramos os "apóstrofes" para evitar complicações nos símbolos. Porém, distinguimos K_w , que é aplicável em $\mu = 0$, de K'_w , que é aplicável em $\mu = 0,10$ M.

Termos Importantes

equilíbrios associados

gráfico de Bjerrum

Equilíbrios associados são reações reversíveis que apresentam uma espécie em comum. Em função disso, cada reação tem influência sobre a outra.

O tratamento geral para sistemas ácido-base começa com os balanços de carga e de massa e as expressões de equilíbrio. Devemos ter tantas equações independentes quanto o número de espécies químicas. Substituímos uma equação de composição fracionária de cada ácido ou base dentro do balanço de cargas. Depois de entrarmos com as concentrações conhecidas de espécies, tais como Na^+ e Cl^- , e substituímos $[\text{OH}^-]$ por $K_w/[\text{H}^+]$, a única incógnita remanescente deve ser $[\text{H}^+]$. Utilizamos a ferramenta Solver do Excel para calcular $[\text{H}^+]$ e então resolvemos todas as outras concentrações a partir de $[\text{H}^+]$. Se existirem equilíbrios adicionais às reações ácido-base, tais como a formação de pares iônicos, então precisaremos do tratamento sistemático completo de equilíbrio. Fazemos o maior uso possível de equações de composição fracionária para simplificar o problema.

Para fazer uso dos coeficientes de atividade, primeiro resolvemos o problema do equilíbrio com os coeficientes de atividade iguais à unidade. A partir das concentrações resultantes, calculamos a força iônica e utilizamos a equação de Davies para calcular os valores dos coeficientes de atividade. A partir dos coeficientes de atividade, calculamos a constante de equilíbrio efetiva K' para cada reação química. K' é o quociente das concentrações de equilíbrio em uma determinada força iônica. Resolvemos novamente o problema com os valores de K' e calculamos uma nova força iônica. Repetimos o ciclo até que as concentrações atinjam valores constantes.

Consideramos problemas de solubilidade nos quais os cátions e os ânions podem participar de uma ou mais reações

ácido-base, e onde pode ocorrer a formação de pares iônicos. Substituímos as expressões de composição fracionária de todas as espécies ácidas-bases dentro do balanço de massas. Em alguns sistemas, como o do oxalato de bário, as equações resultantes contêm as concentrações formais do ânion e do cátion e $[\text{H}^+]$. O produto de solubilidade fornece uma relação entre as concentrações formais do ânion e do cátion, possibilitando então eliminar uma destas concentrações do balanço de massas. Admitindo um valor para $[\text{H}^+]$, podemos obter a concentração formal restante e, por conseguinte, todas as concentrações. Dessa forma, determinamos a composição em função do pH. O valor do pH da solução não tamponada é o pH no qual o balanço de cargas é satisfeito.

Em um problema mais difícil, a solubilidade do fluoreto de cálcio, a formação de pares iônicos nos impede de reduzir as equações a uma única incógnita. Em vez disso, $[\text{H}^+]$ e $[\text{F}^-]$ são ambas desconhecidas. Entretanto, para um valor fixo de $[\text{H}^+]$, podemos utilizar a ferramenta Solver para encontrar $[\text{F}^-]$. O valor correto de pH é o que satisfaz o balanço de cargas.

Para obter constantes de dissociação ácida de uma curva de titulação, podemos construir um gráfico de Bjerrum, ou gráfico de diferença, que é o gráfico da fração média de prótons ligados, \bar{n}_H , contra o pH. Essa fração média pode ser medida por meio das quantidades de reagentes que foram misturados e do pH medido. A forma teórica do gráfico de Bjerrum é expressa em função das composições fracionárias. Utilizamos a ferramenta Solver do Excel para variar os valores das constantes de equilíbrio de forma a obter o melhor ajuste entre a curva teórica e os pontos medidos. Este processo minimiza a soma dos quadrados $[\bar{n}_H(\text{determinado}) - \bar{n}_H(\text{teórico})]^2$.

Exercícios

Professores: Muitos destes exercícios são longos. Por favor, seja criterioso ao passá-los aos seus alunos.

12-A. Desprezando os coeficientes de atividade e a formação de pares iônicos, calcule o pH e as concentrações das espécies em 1,00 L de solução contendo 0,010 mol de hidroxibenzeno (HA), 0,030 mol de dimetilamina (B) e 0,015 mol de HCl.

12-B. Repita o Exercício 12-A levando em consideração os coeficientes de atividade calculados a partir da equação de Davies.

12-C. (a) Desprezando os coeficientes de atividade e a formação de pares iônicos, calcule o pH e as concentrações das espécies em 1,00 L de solução contendo 0,040 mol de ácido 2-aminobenzoico (uma molécula neutra, HA), 0,020 mol de dimetilamina (B) e 0,015 mol de HCl.

(b) Qual é a fração de HA em cada uma das suas três formas? Qual é a fração de B em cada uma de suas duas formas? Compare suas respostas com as que encontraria se o HCl reagisse com B e então o excesso de B reagisse com HA. Qual o pH previsto a partir dessa simples estimativa?

12-D. Inclua os coeficientes de atividade, calculados a partir da equação de Davies, para calcular o pH e as concentrações das espécies na mistura de hidrogenotartarato de sódio, cloreto de piridínio e KOH da Seção 12-1. Considere somente as Reações 12-1 até 12-4.

12-E. (a) Utilize as constantes de equilíbrio de pares iônicos do Apêndice J, com coeficientes de atividade = 1, para calcular

as concentrações das espécies em uma solução de MgSO_4 0,025 M. A hidrólise do cátion e do ânion nas proximidades do pH neutro é desprezível. Considere somente a formação de pares iônicos. Pode-se resolver este problema de forma exata através de uma equação quadrática. Uma alternativa é utilizar a ferramenta Solver com a Precisão selecionada em 1e-6 (e não 1e-16) em Opções quando abre a janela da ferramenta Solver. Se a Precisão for muito menor, a ferramenta Solver não encontra uma solução satisfatória. O sucesso da ferramenta Solver neste problema depende da proximidade da estimativa inicial em relação à resposta correta.

(b) Calcule uma nova força iônica e repita a parte (a) com novos coeficientes de atividade calculados a partir da equação de Davies. Realize várias iterações até atingir um valor de força iônica constante. A fração calculada da formação de pares iônicos deve estar próxima a encontrada no Boxe 7-1, que foi deduzida a partir dos coeficientes de atividade de Debye-Hückel.

(c) Inadvertidamente, atribuímos à força iônica de uma solução de MgSO_4 0,025 M o valor 0,10 M. Qual é a força iônica real desta solução?

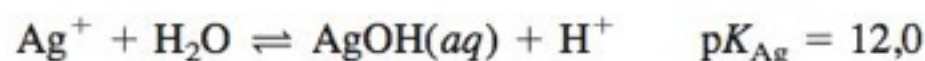
12-F. (a) Determine as concentrações das espécies em uma solução saturada de CaF_2 , em função do pH, utilizando as Reações 12-32 até 12-36 e incluindo a seguinte reação:



Não inclua os coeficientes de atividade. Faça um gráfico semelhante ao da Figura 12-7.

(b) Determine o pH e as concentrações das espécies na solução saturada de CaF_2 .

12-G. Faça um gráfico de $[\text{Ag}^+]$, $[\text{AgOH}(aq)]$, $[\text{CN}^-]$ e $[\text{HCN}]$ em função do pH em uma solução saturada de AgCN . Considere os equilíbrios a seguir e não considere os coeficientes de atividade.



12-H. *Gráfico de Bjerrum.* Uma solução contendo 3,96 mmol de ácido acético e 0,484 mmol de HCl em 200 mL de KCl 0,10 M foi titulada com NaOH 0,490 5 M para determinar o K_a do ácido acético.

(a) Escreva as expressões para a fração média medida de protonação, \bar{n}_H (experimental) e para a fração média teórica de protonação, \bar{n}_H (teórico).

(b) A partir dos dados a seguir, prepare um gráfico de \bar{n}_H (experimental) contra o pH. Determine os melhores valores para pK_a e pK'_w através da minimização da soma dos quadrados dos resíduos, $\sum [\bar{n}_H(\text{medido}) - \bar{n}_H(\text{teórico})]^2$.

V(mL)	pH	V(mL)	pH	V(mL)	pH	V(mL)	pH
0,00	2,79	2,70	4,25	5,40	4,92	8,10	5,76
0,30	2,89	3,00	4,35	5,70	4,98	8,40	5,97
0,60	3,06	3,30	4,42	6,00	5,05	8,70	6,28
0,90	3,26	3,60	4,50	6,30	5,12	9,00	7,23
1,20	3,48	3,90	4,58	6,60	5,21	9,30	10,14
1,50	3,72	4,20	4,67	6,90	5,29	9,60	10,85
1,80	3,87	4,50	2,72	7,20	5,38	9,90	11,20
2,10	4,01	4,80	4,78	7,50	5,49	10,20	11,39
2,40	4,15	5,10	4,85	7,80	5,61	10,50	11,54

Dados de A. Kraft, J. Chem. Ed. 2003, 80, 554.

Problemas

Professores: Muitos destes problemas são longos. Por favor, seja criterioso ao passá-los aos seus alunos.

12-1. Por que a solubilidade de um sal de ânion básico aumenta com a diminuição do pH? Escreva as reações químicas envolvendo os minerais galena (PbS) e cerusita (PbCO_3) para explicar como a chuva ácida insere traços de metal, dessas formas relativamente inertes, no meio ambiente, onde o metal pode ser absorvido por plantas e animais.

12-2. (a) Considerando apenas a química ácido-base, e desprezando a formação de pares iônicos e os coeficientes de atividade, utilize o tratamento sistemático do equilíbrio para encontrar o valor do pH em 1,00 L de solução contendo 0,010 0 mol de hidroxibenzeno (HA) e 0,005 0 mol de KOH .

(b) Que valor de pH seria previsto a partir do conhecimento adquirido no Capítulo 8?

(c) Determine o valor do pH se $[\text{HA}]$ e $[\text{KOH}]$ forem ambas reduzidas por um fator de 100.

12-3. Repita a parte (a) do Problema 12-2 usando os coeficientes de atividade de Davies. Lembre-se de que $\text{pH} = -\log([\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+})$.

12-4. A partir dos valores de pK_1 e pK_2 da glicina em $\mu = 0$, provenientes da Tabela 9-1, calcule pK'_1 e pK'_2 em $\mu = 0,1$ M. Utilize a equação de Davies para determinar os coeficientes de atividade. Compare a resposta com os valores experimentais das células B10 e B11 da Figura 12-13.

12-5. Considerando apenas a química ácido-base e desprezando a formação de pares iônicos e os coeficientes de atividade, utilize o tratamento sistemático do equilíbrio para encontrar os valores de pH e das concentrações das espécies em 1,00 L de solução contendo 0,100 mol de etilenodiamina e 0,035 mol de HBr . Compare o valor do pH com o encontrado pelos métodos do Capítulo 10.

12-6. Considerando apenas a química ácido-base e desprezando a formação de pares iônicos e os coeficientes de atividade, encontre os valores de pH e das concentrações das espécies em 1,00 L de solução contendo 0,040 mol de ácido benzeno-

1,2,3-tricarboxílico (H_3A), 0,030 mol de imidazol (uma molécula neutra, HB) e 0,035 mol de NaOH .

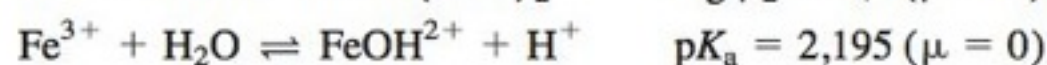
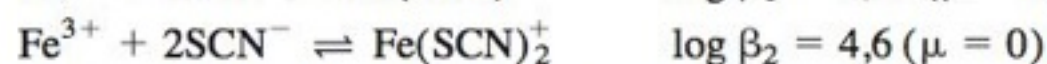
12-7. Considerando apenas a química ácido-base e desprezando a formação de pares iônicos e os coeficientes de atividade, determine os valores de pH e as concentrações das espécies em 1,00 L de solução contendo 0,020 mol de arginina, 0,030 mol de ácido glutâmico e 0,005 mol de KOH .

12-8. Resolva o Problema 12-7 utilizando os coeficientes de atividade de Davies.

12-9. Uma solução contendo KH_2PO_4 0,008 695 m e Na_2HPO_4 0,030 43 m é um tampão-padrão primário com um valor nominal de pH de 7,413 a 25°C. Calcule o valor do pH desta solução utilizando o tratamento sistemático de equilíbrio com os coeficientes de atividade calculados a partir da (a) equação de Davies e (b) equação estendida de Debye-Hückel.

12-10. Considerando apenas a química ácido-base e desprezando a formação de pares iônicos e os coeficientes de atividade, determine os valores de pH e as concentrações das espécies em 1,00 L de solução contendo 0,040 mol de H_4EDTA ($\text{EDTA} =$ ácido etilenodinitrilotetraacético $\equiv \text{H}_4\text{A}$), 0,030 mol de lisina (molécula neutra $\equiv \text{HL}$) e 0,050 mol de NaOH .

12-11. A solução sem a adição de KNO_3 da Figura 7-1 contém $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 5,0 mM, NaSCN 5,0 μM e HNO_3 15 mM. Vamos usar os coeficientes de atividade de Davies para determinar os valores das concentrações de todas as espécies, utilizando as seguintes reações:



Este problema é mais trabalhoso do que se pode imaginar. Assim, iremos guiá-lo através das etapas descritas a seguir.

(a) Escreva as quatro expressões de equilíbrio (incluindo K_w). Expresse as constantes de equilíbrio efetivas em termos das constantes de equilíbrio e dos coeficientes de atividade.

Por exemplo, $K'_w = K_w/\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}$. Escreva as expressões para $[Fe(SCN)^{2+}]$, $[Fe(SCN)_2^+]$, $[FeOH^{2+}]$ e $[OH^-]$ em termos de $[Fe^{3+}]$, $[SCN^-]$ e $[H^+]$.

(b) Escreva o balanço de cargas.

(c) Escreva o balanço de massas para o ferro, tiocianato, Na^+ e NO_3^- .

(d) Substitua as expressões provenientes da etapa (a) dentro do balanço de massas do tiocianato para determinar uma expressão para $[Fe^{3+}]$ em termos de $[SCN^-]$.

(e) Substitua as expressões provenientes da etapa (a) dentro do balanço de massas do ferro para determinar uma expressão para $[H^+]$ em termos de $[Fe^{3+}]$ e $[SCN^-]$.

(f) Com uma planilha eletrônica estime um valor de $[SCN^-]$. A partir deste valor, calcule $[Fe^{3+}]$ na etapa (d). A partir de $[SCN^-]$ e $[Fe^{3+}]$, calcule $[H^+]$ na etapa (e).

(g) Calcule as concentrações de todas as outras espécies a partir de $[SCN^-]$, $[Fe^{3+}]$ e $[H^+]$.

(h) Calcule a carga líquida. Varie $[SCN^-]$ para reduzir a carga líquida a 0. Quando a carga líquida for 0 teremos as concentrações corretas. A ferramenta Solver não funciona bem para estas equações. Temos vários recursos. Um deles é utilizar a opção Atingir meta, que é semelhante à ferramenta Solver, mas manipula somente uma única incógnita. Comece com $\mu = 0$ e estime $[SCN^-] = 1e-6$. No Excel 2007, clique no botão Microsoft Office na parte superior esquerda da planilha. Clique em Opções do Excel e selecione Fórmulas. Na janela que se abre, em Opções de cálculo, digite o valor 1e-16 na caixa de entrada Número Máximo de Alterações e clique em OK. Na guia Dados, clique em Teste de Hipóteses e então em Atingir meta. Na caixa de diálogo de Atingir meta, fixe Número Máximo de Alterações em 1e-16. Na caixa Definir célula, selecione a célula *[carga líquida]*, e digite 0 na caixa Para valor. Na caixa Alternando célula, selecione a célula: $\{[SCN^-]\}$. Clique em OK e a ferramenta Atingir meta encontrará uma solução. Calcule a nova força iônica e coeficientes de atividade a partir da equação de Davies. Calcule as constantes efetivas de equilíbrio. Repita o processo até que μ seja constante até três algarismos significativos. Se a ferramenta Atingir meta falhar em algum estágio do trabalho, varie $[SCN^-]$ à mão para reduzir a carga líquida para próximo de 0. Quando estiver próximo de uma resposta correta, a ferramenta Atingir meta pode ser usada no restante do cálculo. Quando houver uma solução, verifique se o balanço de massas foi satisfeito e calcule $pH = -\log([H^+]\gamma_{H^+})$.

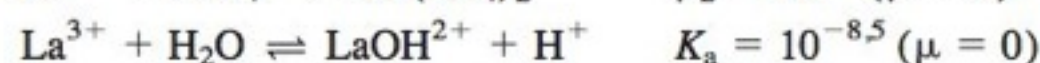
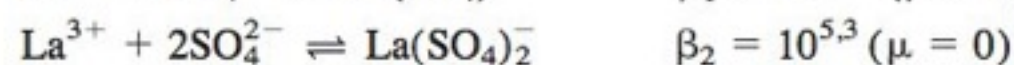
Nas versões anteriores do Excel, vá para o menu Ferramentas e selecione Opções. Na janela que se abre clique na caixa Cálculo. Digite em N° Máximo de Alterações, 1e-16. Selecione então Atingir meta a partir do menu Ferramentas e continue como descrito anteriormente.

(i) Determine o quociente $[Fe(SCN)^{2+}]/([Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}][SCN^-])$. Este é o ponto para $[KNO_3] = 0$ na Figura 7-1. Compare a resposta com a Figura 7-1. A ordenada da Figura 7-1 é simbolizada por $[Fe(SCN)^{2+}]/([Fe^{3+}][SCN^-])$, mas $[Fe^{3+}]$ se refere realmente à concentração total de ferro não ligado ao tiocianato.

(j) Ache o quociente da etapa (i) para quando a solução também contiver KNO_3 0,20 M. Compare a resposta com a Figura 7-1.

12-12. (a) Siga as etapas do Problema 12-11 para resolver este problema. A partir dos equilíbrios vistos a seguir, encontre os valores das concentrações das espécies e do pH em uma solução de $La_2(SO_4)_3$ 1,0 mM. Utilize os coeficientes de atividade de

Davies. Você pode preferir utilizar a ferramenta Atingir meta no lugar da ferramenta Solver, como descrito no Problema 12-11.



(b) Se $La_2(SO_4)_3$ fosse um eletrólito forte, qual seria a força iônica da solução de $La_2(SO_4)_3$ 1,0 mM? Qual é a força iônica real desta solução?

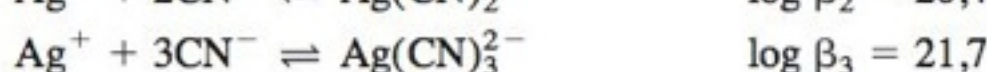
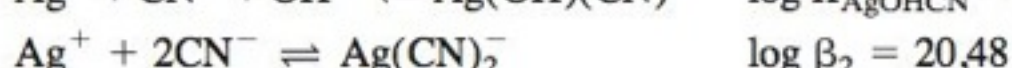
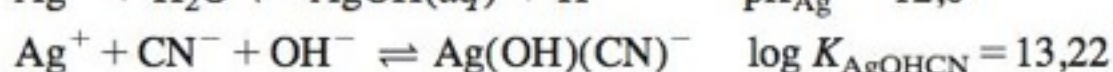
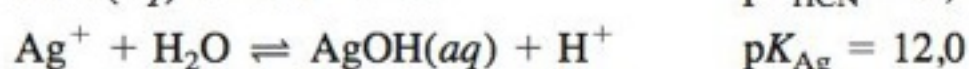
(c) Que fração do lantânio está sob a forma de La^{3+} ?

(d) Por que não consideramos a hidrólise do SO_4^{2-} dando HSO_4^- ?

(e) O $La(OH)_3(s)$ precipita nesta solução?

12-13. Determine o pH e a composição da solução aquosa saturada de $CaSO_4$, levando-se em consideração as Reações 7-23 a 7-27 e empregando os coeficientes de atividade de Davies. *Procedimento sugerido:* Use coeficientes de atividade em todas as expressões de equilíbrio. Fixe a força iônica inicial como 0. (i) Na equação do balanço de massa (7-29), expresse $[CaOH^+]$ em termos de $[Ca^{2+}]$ e $[H^+]$. Expresse $[HSO_4^-]$ em termos de $[SO_4^{2-}]$ e $[OH^-]$. (ii) A partir da expressão de equilíbrio de solubilidade (K_{ps}), expresse $[SO_4^{2-}]$ em termos de $[Ca^{2+}]$. A partir da expressão de equilíbrio para a água (K_w), expresse $[OH^-]$ em termos de $[H^+]$. O balanço de massa contém agora apenas $[Ca^{2+}]$, $[H^+]$ e constantes de equilíbrio. (iii) Resolva para $[Ca^{2+}]$ em termos de $[H^+]$. (iv) Prepare uma planilha na qual o pH é a entrada. Proponha um valor inicial de $pH = 7,00$. Calcule $[H^+] = (10^{-pH})/\gamma_{H^+}$. (v) A partir de $[H^+]$, calcule $[OH^-]$, $[Ca^{2+}]$, $[CaOH^+]$, $[SO_4^{2-}]$ e $[HSO_4^-]$. (vi) Calcule a carga líquida da solução com base no balanço de carga (Equação 7-28). (vii) Use a ferramenta Solver ou Atingir meta para variar o pH até que a carga líquida seja 0 ($< 1 \times 10^{-18}$ M). (viii) Calcule a força iônica. (ix) Com o novo valor da força iônica, use mais uma vez a ferramenta Solver para encontrar o pH que reduz a carga líquida para um valor inferior a 1×10^{-18} M. Faça várias iterações até que a força iônica não mude mais.

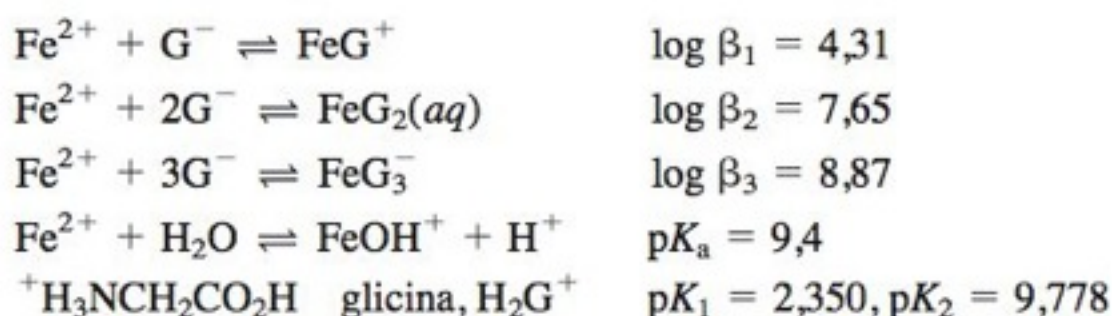
12-14. Encontre a composição de uma solução saturada de $AgCN$ contendo KCN 0,10 M e ajustada para $pH = 12$ com $NaOH$. Considere os equilíbrios a seguir e utilize os coeficientes de atividade de Davies.



Procedimento sugerido: Considere $[CN^-]$ como a variável principal. Sabemos o valor de $[H^+]$ através do pH e podemos achar $[Ag^+] = K'_{ps}/[CN^-]$. (i) Utilize as expressões de equilíbrio para encontrar $[OH^-]$, $[HCN]$, $[AgOH]$, $[Ag(OH)(CN)^-]$, $[Ag(CN)_2^-]$ e $[Ag(CN)_3^{2-}]$ em termos de $[CN^-]$, $[Ag^+]$ e $[H^+]$. (ii) Balanço de massas importante: $\{prata\} + [K^+] = \{cianeto\}$. (iii) Imagine que a força iônica é igual a 0,10 M e calcule os coeficientes de atividade. (iv) Calcule $[H^+] = 10^{-pH}/\gamma_{H^+}$. (v) Estime um valor para $[CN^-]$ e calcule as concentrações de todas as espécies no balanço de massas. (vi) Utilize a ferramenta Solver para va-

riar $[\text{CN}^-]$ de forma a satisfazer o balanço de massas. (vii) Calcule $[\text{Na}^+]$ a partir do balanço de cargas. (viii) Calcule a força iônica e realize várias iterações de todo o processo até atingir uma força iônica que não apresente mais mudanças.

12-15. Considere as reações do Fe^{2+} com o aminoácido glicina:



Suponha que 0,050 mol de FeG_2 é dissolvido em 1,00 L e que adiciona-se HCl suficiente para ajustar o valor do pH em 8,50. Utilize os coeficientes de atividade de Davies para encontrar a composição da solução. Que fração do ferro está em cada uma de suas formas e que fração da glicina está em cada uma de suas formas? A partir da distribuição das espécies, explique a principal razão química para adicionarmos HCl para obter um pH igual a 8,50.

Procedimento sugerido: (i) Utilize as expressões de equilíbrio para escrever todas as concentrações em termos de $[\text{G}^-]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}^+]$. (ii) Escreva um balanço de massas para o ferro e um para a glicina. (iii) Substitua as expressões da etapa (i) dentro do balanço de massas do ferro para encontrar $[\text{Fe}^{2+}]$ em termos de $[\text{G}^-]$ e $[\text{H}^+]$. (iv) Considere uma força iônica de 0,01 M e calcule os coeficientes de atividade. (v) Calcule $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}/\gamma_{\text{H}^+}}$. (vi) Admita um valor para $[\text{G}^-]$ e calcule todas as concentrações a partir do balanço de massas da glicina. (vii) Utilize a ferramenta Solver para variar $[\text{G}^-]$ de forma a satisfazer o balanço de massas para a glicina. (viii) Calcule $[\text{Cl}^-]$ a partir do balanço de cargas. (ix) Calcule a força iônica e realize várias iterações de todo o processo até atingir uma força iônica que não apresente mais mudanças.

12-16. Os dados para o gráfico de Bjerrum da glicina da Figura 12-14 são dados na tabela a seguir.

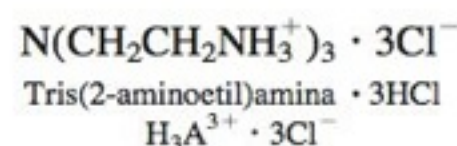
V(mL)	pH	V(mL)	pH	V(mL)	pH	V(mL)	pH
0,00	2,234	0,40	2,550	0,80	3,528	1,20	10,383
0,02	2,244	0,42	2,572	0,82	3,713	1,22	10,488
0,04	2,254	0,44	2,596	0,84	4,026	1,24	10,595
0,06	2,266	0,46	2,620	0,86	5,408	1,26	10,697
0,08	2,278	0,48	2,646	0,88	8,149	1,28	10,795
0,10	2,291	0,50	2,675	0,90	8,727	1,30	10,884
0,12	2,304	0,52	2,702	0,92	8,955	1,32	10,966
0,14	2,318	0,54	2,736	0,94	9,117	1,34	11,037
0,16	2,333	0,56	2,768	0,96	9,250	1,36	11,101
0,18	2,348	0,58	2,802	0,98	9,365	1,38	11,158
0,20	2,363	0,60	2,838	1,00	9,467	1,40	11,209
0,22	2,380	0,62	2,877	1,02	9,565	1,42	11,255
0,24	2,397	0,64	2,920	1,04	9,660	1,44	11,296
0,26	2,413	0,66	2,966	1,06	9,745	1,46	11,335
0,28	2,429	0,68	3,017	1,08	9,830	1,48	11,371
0,30	2,448	0,70	3,073	1,10	9,913	1,50	11,405
0,32	2,467	0,72	3,136	1,12	10,000	1,52	11,436
0,34	2,487	0,74	3,207	1,14	10,090	1,54	11,466
0,36	2,506	0,76	3,291	1,16	1,183	1,56	11,492
0,38	2,528	0,78	3,396	1,18	10,280	1,58	11,519
						1,60	11,541

Dados de A. Kraft, J. Chem. Ed. 2003, 80, 554.

(a) Reproduza a planilha eletrônica da Figura 12-13 e mostre que conseguimos o mesmo valor de $\text{p}K_1$ e $\text{p}K_2$ nas células B10 e B11 após a execução da ferramenta Solver. Comece com diferentes valores de $\text{p}K_1$ e $\text{p}K_2$ e veja se a ferramenta Solver encontra as mesmas soluções.

(b) Utilize a ferramenta Solver para encontrar os melhores valores para $\text{p}K_1$ e $\text{p}K_2$, enquanto $\text{p}K'_w$ é fixado em seu valor esperado de 13,797. Descreva como \bar{n}_H (medido) se comporta quando $\text{p}K'_w$ é fixo.

12-17. Gráfico de Bjerrum. Uma solução contendo 0,139 mmol do ácido triprótico tris(2-aminoetil)amina. 3HCl e 0,115 mmol de HCl em 40 mL de KCl 0,10 M foi titulado com uma solução de NaOH 0,490 5 M para medir as constantes de dissociação ácidas.



(a) Escreva as expressões para as frações médias experimentais de protonação, \bar{n}_H (experimental), e as frações médias teóricas de protonação, \bar{n}_H (teórico).

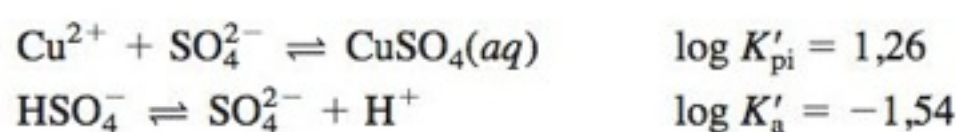
(b) A partir dos dados da tabela anterior, prepare um gráfico de \bar{n}_H (experimental) contra o pH. Encontre os melhores valores para $\text{p}K_1$, $\text{p}K_2$, $\text{p}K_3$ e $\text{p}K'_w$ que minimizem a soma dos quadrados dos resíduos, $\sum [\bar{n}_H(\text{experimental}) - \bar{n}_H(\text{teórico})]^2$.

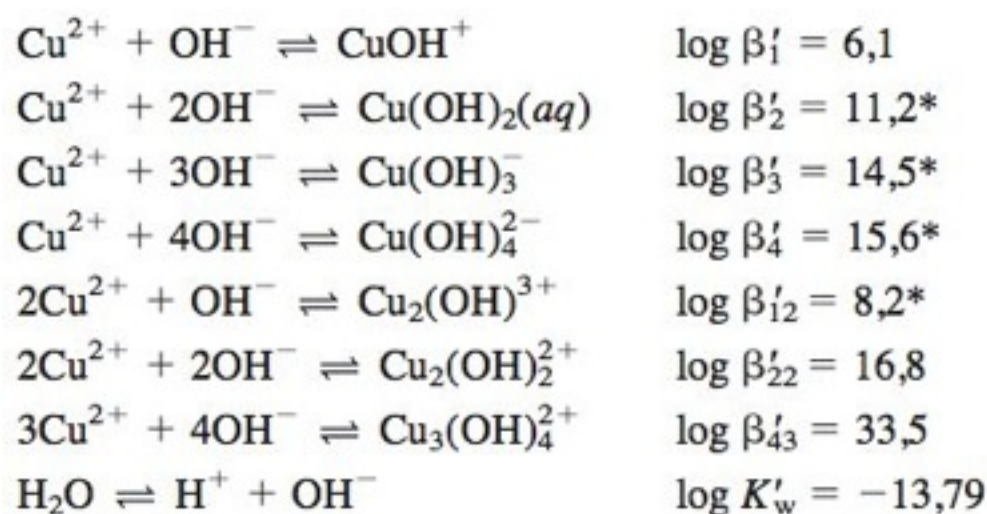
V(mL)	pH	V(mL)	pH	V(mL)	pH	V(mL)	pH
0,00	2,709	0,36	8,283	0,72	9,687	1,08	10,826
0,02	2,743	0,38	8,393	0,74	9,748	1,10	10,892
0,04	2,781	0,40	8,497	0,76	9,806	1,12	10,955
0,06	2,826	0,42	8,592	0,78	9,864	1,14	11,019
0,08	2,877	0,44	8,681	0,80	9,926	1,16	11,075
0,10	2,937	0,46	8,768	0,82	9,984	1,18	11,128
0,12	3,007	0,48	8,851	0,84	10,042	1,20	11,179
0,14	3,097	0,50	8,932	0,86	10,106	1,22	11,224
0,16	3,211	0,52	9,011	0,88	10,167	1,24	11,268
0,18	3,366	0,54	9,087	0,90	10,230	1,26	11,306
0,20	3,608	0,56	9,158	0,92	10,293	1,28	11,344
0,22	4,146	0,58	9,231	0,94	10,358	1,30	11,378
0,24	5,807	0,60	9,299	0,96	10,414	1,32	11,410
0,26	6,953	0,62	9,367	0,98	10,476	1,34	11,439
0,28	7,523	0,64	9,436	1,00	10,545	1,36	11,468
0,30	7,809	0,66	9,502	1,02	10,615	1,38	11,496
0,32	8,003	0,68	9,564	1,04	10,686	1,40	11,521
0,34	8,158	0,70	9,626	1,06	10,756		

Dados de A. Kraft, J. Chem. Ed. 2003, 80, 554.

(c) Faça um gráfico de composição fracionária mostrando as frações H_3A^{3+} , H_2A^{2+} , HA^+ e A em função do pH.

12-18. (a) Para as reações a seguir, prepare um diagrama mostrando $\log(\text{concentração})$ contra pH para todas as espécies, no intervalo de pH entre 2 e 12, para uma solução preparada pela dissolução de 0,025 mol de CuSO_4 em 1,00 L. As constantes de equilíbrio são válidas para $\mu = 0,1$ M, que admitimos como constante. Não utilize coeficientes de atividade, pois as constantes de equilíbrio são válidas somente para $\mu = 0,1$ M.





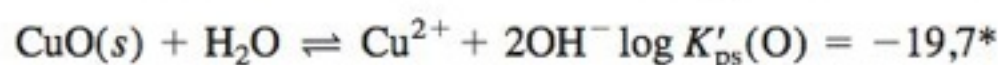
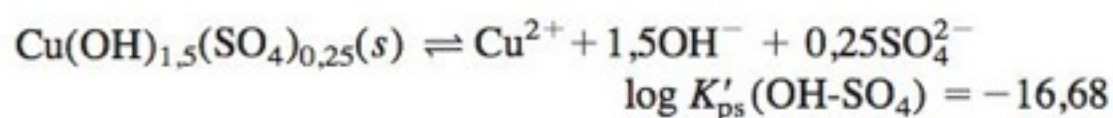
*O asterisco indica que a constante de equilíbrio foi estimada para $\mu = 0,1$ M a partir de dados publicados para força iônica diferente.

Lembre-se de que $\text{pH} = -\log([\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+})$ e $[\text{OH}^-] = K'_w / [\text{H}^+]$. Use $\gamma_{\text{H}^+} = 0,78$ para este problema.


Procedimento recomendado: A partir do balanço de massas para o sulfato, encontre uma expressão para $[\text{SO}_4^{2-}]$ em termos de $[\text{Cu}^{2+}]$ e $[\text{H}^+]$. Faça uma planilha eletrônica com os valores de pH entre 2 e 12 na coluna A. A partir do pH, calcule $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ nas colunas B e C. *Estime* um valor para $[\text{Cu}^{2+}]$ na coluna D. A partir de $[\text{H}^+]$ e $[\text{Cu}^{2+}]$, calcule $[\text{SO}_4^{2-}]$ através da equação obtida do balanço de massas do sulfato. A partir de $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{Cu}^{2+}]$ e $[\text{SO}_4^{2-}]$ calcule todas as outras concentrações através das expressões de equilíbrio. Determine a concentração total de Cu somando as concentrações de todas as espécies. Utilize a ferramenta Solver para variar $[\text{Cu}^{2+}]$ na coluna D de maneira que a concentração total de cobre seja 0,025 M. Precisamos utilizar a ferramenta Solver em cada linha da planilha eletrônica com um pH diferente.

(b) Encontre o valor do pH para a solução de CuSO_4 0,025 M, utilizando a hipótese de que nada foi adicionado para ajustar o pH. Este é o valor do pH em que a carga líquida é 0.

(c) Em que valor de pH cada um dos seguintes sais precipita em uma solução de CuSO_4 0,025 M?



*O asterisco indica que a constante de equilíbrio foi estimada para $\mu = 0,1$ M a partir de dados publicados para força iônica diferente.

12-19.  **Formação de pares iônicos em sistemas ácido-base.** Este problema incorpora os equilíbrios de pares iônicos, Equações 12-12 e 12-13, na química ácido-base da Seção 12-1.

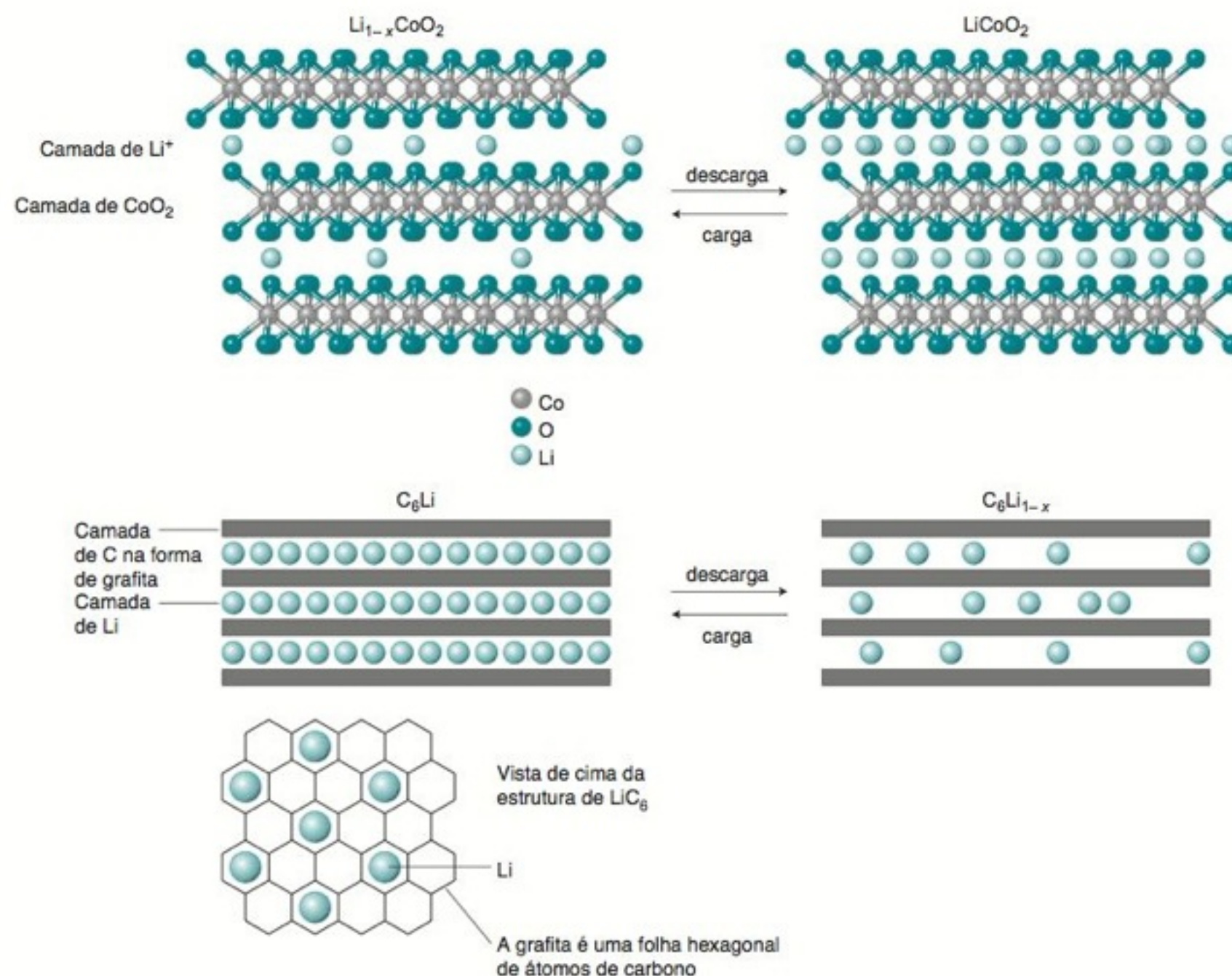
(a) A partir do balanço de massas da Equação 12-15, obtenha a Equação 12-16.

(b) Substitua as expressões de equilíbrio dentro do balanço de massas da Equação 12-17 para encontrar uma expressão para $[\text{T}^{2-}]$ em termos de $[\text{H}^+]$, $[\text{Na}^+]$ e das várias constantes de equilíbrio.

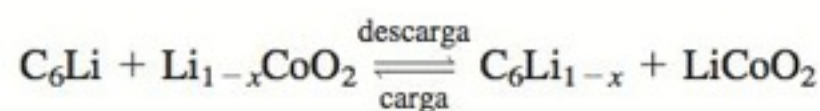
(c) Com o mesmo procedimento da etapa **(b)**, obtenha as expressões para $[\text{HT}^-]$ e $[\text{H}_2\text{T}]$.

(d) Adicione as espécies $[\text{NaT}^-]$ e $[\text{NaHT}]$ na planilha eletrônica da Figura 12-1 e calcule a composição e o pH da solução. Calcule $[\text{Na}^+]$ através da Equação 12-16. Calcule $[\text{H}_2\text{T}]$, $[\text{HT}^-]$ e $[\text{T}^{2-}]$ a partir das expressões obtidas nas etapas **(b)** e **(c)**. O Excel indica um problema de referência circular porque, por exemplo, a fórmula para $[\text{Na}^+]$ depende da $[\text{T}^{2-}]$ e a fórmula para $[\text{T}^{2-}]$ depende de $[\text{Na}^+]$. Para lidar com essa referência circular no Excel 2007, clique no botão Microsoft Office na parte superior esquerda da planilha. Clique em Opções do Excel na parte inferior da janela. Selecione Fórmulas. Na janela que se abre, em Opções de cálculo, marque Habilitar cálculo iterativo. Clique em OK e então use a ferramenta Solver para encontrar o pH na célula H13 que reduz a carga líquida na célula E15 a (quase) zero. Nas versões anteriores do Excel, selecione o menu Ferramentas e vá para Opções. Selecione Cálculo e marque a opção Iteração. Clique em OK e então utilize a ferramenta Solver.

BATERIA DE ÍON LÍTIO

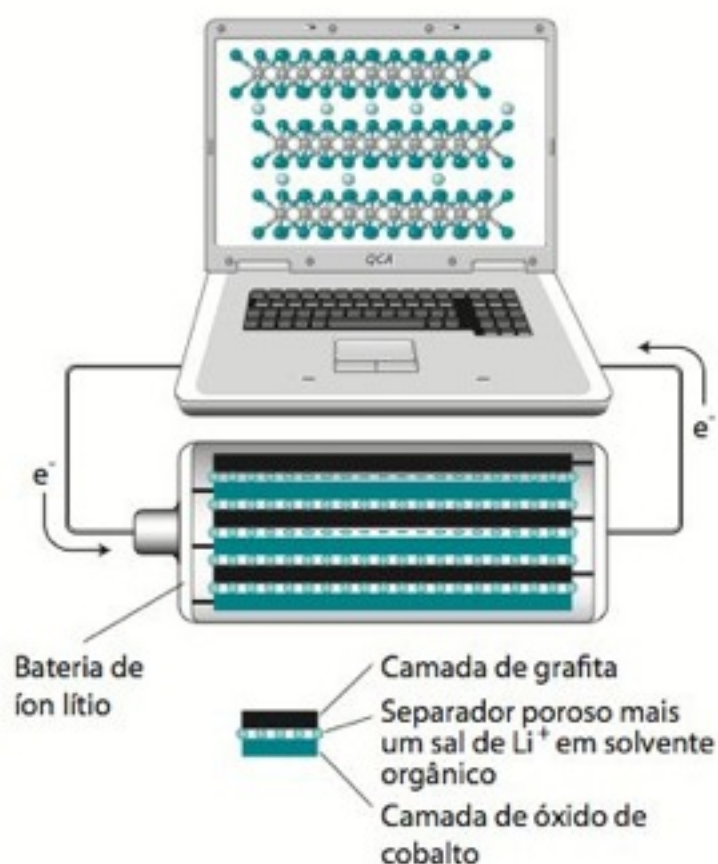


Baterias de íon lítio recarregáveis de alta capacidade, como as usadas em telefones celulares e microcomputadores, são brilhantes exemplos dos resultados da pesquisa em química de materiais. As reações químicas simplificadas para essas baterias são vistas a seguir,

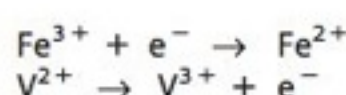


No LiC_6 , os átomos de lítio se situam entre camadas de carbono na forma de grafita. Átomos ou moléculas localizados entre camadas de uma estrutura são chamados de *intercalados*. Durante o funcionamento da bateria, os íons lítio migram da grafita para o óxido de cobalto. Os átomos de lítio deixam elétrons na grafita, e os íons Li^+ resultantes ficam intercalados entre camadas de CoO_2 . Para ir da grafita para o óxido de cobalto, o Li^+ passa através de um eletrólito consistindo em um sal de lítio dissolvido em um solvente orgânico de alto ponto de ebulição. Um polímero poroso usado para separar a grafita do óxido de cobalto é um isolante elétrico que permite que os íons Li^+ passem de um lado para o outro. Os elétrons se deslocam através do circuito externo para alcançar o óxido de cobalto e manter a eletroneutralidade.

Uma bateria de íon lítio com uma única célula produz ~3,7 volts. Essas baterias armazenam duas vezes mais energia por unidade de massa do que as matérias de níquel-hidreto metálico que elas substituem. A investigação que está sendo feita atualmente procura materiais melhores e microestruturas com grandes áreas que possam ser usados como eletrodos e camadas de separação. Os objetivos incluem maior densidade de energia, maior tempo de vida (duração) e funcionamento mais seguro. Baterias são *células galvânicas*, que são o assunto que será abordado neste capítulo. Uma célula galvânica usa uma reação química espontânea para produzir eletricidade.



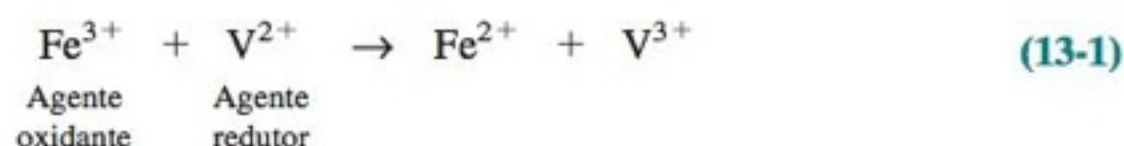
Oxidação: perda de elétrons
Redução: ganho de elétrons
Agente oxidante: recebe elétrons
Agente redutor: doa elétrons



A eletroquímica é a principal área da química analítica que utiliza medidas elétricas de sistemas químicos com objetivos analíticos.^{1,2} Por exemplo, na abertura do Capítulo 1 mostramos um eletrodo sendo usado para detectar moléculas de um neurotransmissor liberadas por uma célula nervosa. A eletroquímica também se refere à utilização da eletricidade para realizar uma reação química ou à utilização de uma reação química para produzir eletricidade.

13-1 Conceitos Básicos

Uma **reação redox** envolve a transferência de elétrons de uma espécie para outra. Considera-se que uma espécie é **oxidada** quando ela *perde elétrons*. Quando *ganha elétrons*, ela é **reduzida**. Um **agente oxidante**, também chamado simplesmente de um **oxidante**, recebe elétrons de outra substância e torna-se reduzido. Um **agente redutor**, ou simplesmente um **redutor**, doa elétrons para uma outra substância, sendo oxidado no processo. Na reação



o Fe^{3+} é o agente oxidante porque recebe um elétron do V^{2+} , que é o agente redutor porque doa um elétron para o Fe^{3+} . O Fe^{3+} é reduzido e o V^{2+} é oxidado enquanto a reação avança da esquerda para a direita. No Apêndice D temos uma revisão sobre números de oxidação e o balanceamento de equações redox.

Química e Eletricidade

Quando os elétrons provenientes de uma reação redox fluem através de um circuito elétrico, podemos entender alguns aspectos dessa reação fazendo medidas de corrente elétrica e de diferença de potencial elétrico. A corrente elétrica é proporcional à velocidade da reação, e a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica é proporcional à variação de energia livre da reação eletroquímica. Em algumas técnicas, como, por exemplo, a voltametria, a diferença de potencial pode ser usada para identificar as espécies químicas que reagem.

Carga Elétrica

$$\text{Constante de Faraday (F)} = \frac{\text{coulombs}}{\text{número de mols de elétrons}}$$

A carga elétrica, (q), é medida em **coulombs (C)**. O valor em módulo da carga elétrica de um elétron é $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$, de modo que 1 mol de elétrons possui uma carga de $(1,602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 9,649 \times 10^4 \text{ C}$, chamada de **constante de Faraday, F**.

Relação entre carga e número de mols:

$$\begin{array}{c} q = n \cdot F \\ \text{Coulombs} \quad \text{mol de e}^{-} \quad \frac{\text{Coulombs}}{\text{mol de e}^{-}} \end{array} \quad (13-2)$$

onde n é o número de mols de elétrons transferidos.

EXEMPLO Relacionando o Número de Coulombs com a Quantidade das Espécies Produzidas ou Consumidas em uma Reação

Se 5,585 g de Fe^{3+} forem reduzidos conforme a Reação 13-1, quantos coulombs de carga devem ter sido transferidos do V^{2+} para o Fe^{3+} ?

Solução Primeiro, verificamos que 5,585 g de Fe^{3+} são iguais a 0,100 0 mol de Fe^{3+} . Como cada íon Fe^{3+} requer um elétron na Reação 13-1, 0,100 0 mol de elétrons deve ser transferido. Utilizando a constante de Faraday, determinamos que 0,100 0 mol de elétrons correspondem a

$$q = nF = (0,100 \text{ 0 mol de e}^{-}) \left(9,649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{número de mols de e}^{-}} \right) = 9,649 \times 10^3 \text{ C}$$

Teste a Você Mesmo Quantos mols de Sn^{4+} são reduzidos a Sn^{2+} por 1,00 C de carga elétrica? (**Resposta:** 5,18 μmol)

Corrente Elétrica

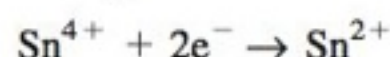
A quantidade de carga fluindo a cada segundo através de um circuito é chamada de **corrente elétrica**. A unidade de corrente elétrica é o **ampère**, abreviado como A. Uma corrente de um ampère representa uma carga de 1 coulomb por segundo circulando por um determinado ponto de um circuito elétrico.

$$1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$$

EXEMPLO Relacionando Corrente Elétrica com Velocidade de Reação

Suponha que elétrons são forçados para dentro de um fio de platina imerso em uma solução contendo Sn^{4+} (Figura 13-1), reduzido a Sn^{2+} com uma velocidade de reação constante de 4,24 mmol/h. Qual quantidade de corrente elétrica passa através da solução?

Solução Dois elétrons são necessários para reduzir um íon Sn^{4+} :



Os elétrons circulam com uma velocidade de $(2 \text{ mmol de e}^-/\text{mmol de Sn}^{4+})(4,24 \text{ mmol de Sn}^{4+}/\text{h}) = 8,48 \text{ mmol de e}^-/\text{h}$, o que corresponde a

$$\frac{8,48 \text{ mmol de e}^-/\text{h}}{3\,600 \text{ s/h}} = 2,356 \times 10^{-3} \frac{\text{mmol de e}^-}{\text{s}} = 2,356 \times 10^{-6} \frac{\text{mol de e}^-}{\text{s}}$$

Para determinarmos o valor da corrente elétrica, convertamos o número de mols de elétrons por segundo em coulombs por segundo:

$$\begin{aligned} \text{Corrente} &= \frac{\text{carga}}{\text{tempo}} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundo}} = \frac{\text{número de mols de e}^-}{\text{segundo}} \cdot \frac{\text{coulombs}}{\text{mol}} \\ &= \left(2,356 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s}}\right) \left(9,649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right) \\ &= 0,227 \text{ C/s} = 0,227 \text{ A} \end{aligned}$$

Teste a Você Mesmo Qual o valor da corrente que reduz o Sn^{4+} com uma velocidade de 1,00 mmol/h? (**Resposta:** 53,6 mA)

Na Figura 13-1, vemos um **eletrodo de Pt**, que transfere ou retira elétrons de uma espécie química envolvida na reação redox. A platina é muito utilizada como um eletrodo *inerte*, porque ela não participa da reação redox, funcionando apenas como condutora de elétrons.

Potencial Elétrico, Trabalho e Energia Livre

A diferença de **potencial elétrico**, E , entre dois pontos é o trabalho necessário (ou que pode ser realizado) para que uma carga elétrica se movimente de um ponto ao outro. A *diferença de potencial* é medida em **volts (V)**. Quanto maior a diferença de potencial elétrico entre dois pontos, mais forte será o “empurrão” em uma partícula carregada passando entre esses pontos.

Uma boa analogia para entender os conceitos de corrente e potencial elétrico é imaginar a água fluindo por uma mangueira de jardim (Figura 13-2). Corrente é a carga elétrica que atravessa um ponto em um fio a cada segundo. A corrente elétrica é análoga ao volume de água que atravessa um ponto da mangueira a cada segundo. A diferença de potencial elétrico é uma medida da força que impulsiona os elétrons. Quanto maior a força, maior a corrente que circula. A diferença de potencial é análoga à pressão da água na mangueira. Quanto maior a pressão, mais rapidamente fluirá a água.

Quando uma carga, q , se move através de uma diferença de potencial, E , o trabalho realizado é

Relação entre trabalho e potencial elétrico:

$$\text{Trabalho} = E \cdot q \quad (13-3)$$

Joules Volts Coulombs

O trabalho tem dimensões de energia, e a sua unidade é o **joule (J)**. Um *joule* de energia é liberado ou absorvido quando 1 *coulomb* de carga se move entre pontos cujos potenciais elétricos diferem entre si de 1 *volt*. A Equação 13-3 nos mostra que as dimensões de volt são joule por coulomb.

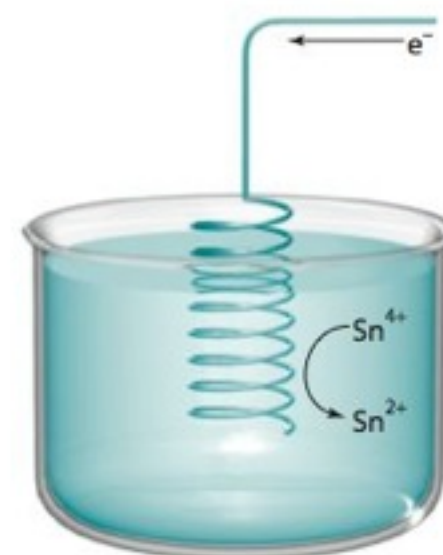


FIGURA 13-1 Elétrons circulando por um fio de Pt, na forma espiral, imerso em uma solução em que íons Sn^{4+} são reduzidos a íons Sn^{2+} . Esse processo não pode ocorrer espontaneamente, pois não existe um circuito elétrico completo. Se o Sn^{4+} for reduzido na superfície desse eletrodo de Pt, alguma outra espécie deve ser oxidada em algum outro lugar.

É necessário trabalho para aproximar cargas elétricas de mesmo sinal. Por outro lado, pode ser feito quando cargas elétricas de sinais opostos se aproximam uma da outra.



FIGURA 13-2 Analogia entre o escoamento de água através de uma mangueira e a circulação de eletricidade através de um fio.

A Seção 6-2 apresentou uma breve discussão sobre a variação de energia livre, ΔG .

$$q = nF$$

Quanto maior for a diferença de potencial, mais corrente circulará. Quanto maior for a resistência, menos corrente circulará.

O Boxe 13-1 mostra medidas da resistência de uma única molécula através de medições de corrente elétrica e diferença de potencial e da aplicação da lei de Ohm.

EXEMPLO Trabalho Elétrico

Qual o trabalho que pode ser realizado se 2,4 mmol de elétrons fluem através de uma diferença de potencial de 0,27 V?

Solução Para usarmos a Equação 13-3, devemos converter o número de mols de elétrons em carga elétrica expressa em coulombs. A relação é

$$q = nF = (2,4 \times 10^{-3} \text{ mol})(9,649 \times 10^4 \text{ C/mol}) = 2,3 \times 10^2 \text{ C}$$

O trabalho que pode ser realizado é

$$\text{Trabalho} = E \cdot q = (0,27 \text{ V})(2,3 \times 10^2 \text{ C}) = 62 \text{ J}$$

Teste a Você Mesmo Qual tem que ser a queda de potencial (em V) para que 1,00 μmol de e^- façam 1,00 J de trabalho? (**Resposta:** 10,4 V)

Na analogia com a mangueira de jardim, suponha que uma das extremidades da mangueira seja elevada 1 m acima da outra e que 1 L de água passe pela mangueira. Imagine que a água flui através de um dispositivo mecânico que realiza uma certa quantidade de trabalho. Se a extremidade da mangueira for elevada 2 m acima da outra, a quantidade de trabalho que pode ser realizada pela queda da água será duas vezes maior do que no caso anterior. A diferença de elevação entre as extremidades da mangueira nos dois casos é equivalente à diferença de potencial elétrico e o volume de água é análogo a carga elétrica. Quanto maior for a diferença de potencial elétrico entre dois pontos de um circuito, maior é o trabalho que pode ser realizado pela carga passando entre esses dois pontos.

A variação de energia livre, ΔG , para uma reação química que ocorre reversivelmente, a temperatura e pressão constantes, é igual ao trabalho elétrico máximo possível que pode ser realizado pela reação sobre as suas vizinhanças:

$$\text{Trabalho realizado sobre as vizinhanças} = -\Delta G \quad (13-4)$$

O sinal negativo na Equação 13-4 indica que a energia livre de um sistema diminui quando o trabalho é realizado sobre as suas vizinhanças.

Combinando-se as Equações 13-2, 13-3 e 13-4, obtemos uma das equações de maior importância para a química:

$$\Delta G = -\text{trabalho} = -E \cdot q$$

Relação entre diferença de energia livre e diferença de potencial elétrico:

$$\Delta G = -nFE \quad (13-5)$$

A Equação 13-5 relaciona a variação de energia livre de uma reação química com a diferença de potencial elétrico (isto é, a voltagem) que pode ser produzida pela reação.

Lei de Ohm

A **lei de Ohm** estabelece que a corrente, I , que passa através de um circuito elétrico, é diretamente proporcional à diferença de potencial (voltagem) no circuito e inversamente proporcional à **resistência**, R , do circuito.

$$I = \frac{E}{R} \quad (13-6)$$

A unidade de resistência elétrica é o **ohm**, simbolizado pela letra grega Ω (ômega). Uma corrente de 1 ampère circulará por um circuito onde existe uma diferença de potencial de 1 volt se a resistência nesse circuito for de 1 ohm. Pela Equação 13-6, a unidade ampère (A) é equivalente a V/ Ω .

Potência

A **potência**, P , é o trabalho realizado por unidade de tempo. A unidade SI de potência é J/s, mais conhecida como **watt** (W).

$$P = \frac{\text{trabalho}}{s} = \frac{E \cdot q}{s} = E \cdot \frac{q}{s}$$

Como q/s é a corrente, I , podemos escrever

$$P = E \cdot I \quad (13-8)$$

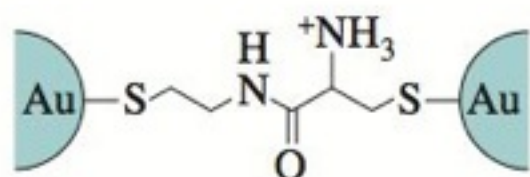
Uma célula eletroquímica, capaz de gerar uma corrente de 1 ampère com uma diferença de potencial de 1 volt, tem uma potência de 1 watt.

$$\begin{aligned} \text{Potência (watts)} &= \text{trabalho por segundo} \\ P &= E \cdot I = (IR) \cdot I = I^2 R \end{aligned} \quad (13-7)$$

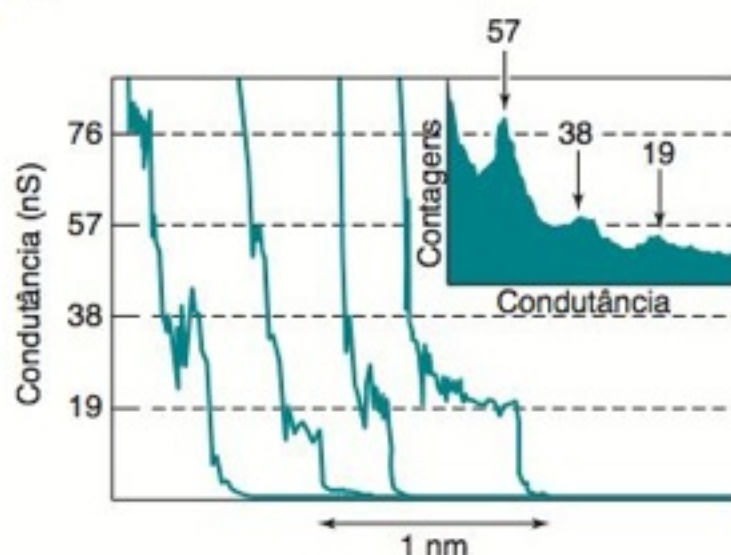
BOXE 13-1 Lei de Ohm, Condutância e Fio Condutor Molecular³

A condutância elétrica de uma única molécula suspensa entre dois eletrodos de ouro é conhecida através da medida da diferença de potencial e de corrente elétrica aplicando-se a lei de Ohm. A condutância é 1/resistência, de modo que ela possui a unidade $1/\text{ohm} = \text{siemens (S)}$.

Para fazer as junções moleculares, a ponta de ouro de um microscópio de varredura por tunelamento foi deslocada de forma a fazer e desfazer o contato com um substrato de ouro em presença de uma solução contendo uma molécula teste terminada por grupos tiol ($-\text{SH}$). Tióis ligam-se espontaneamente ao ouro, formando pontes, como as que são mostradas a seguir. Correntes de nanoampères foram observadas com uma diferença de potencial de 0,1 V aplicada entre as superfícies de ouro.

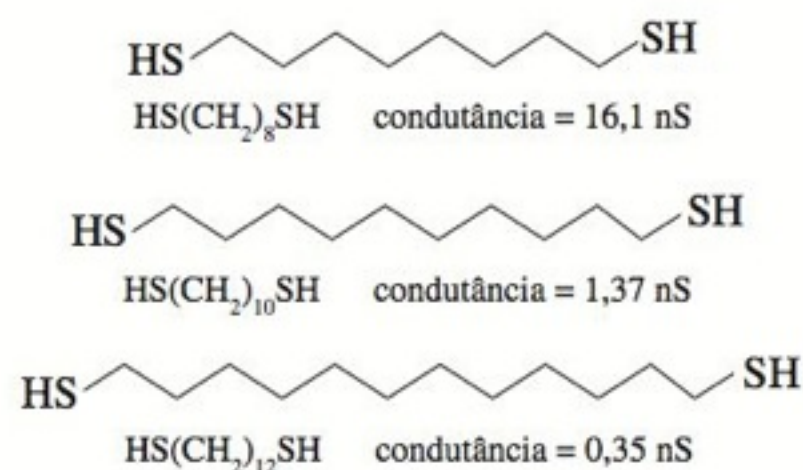


O gráfico a seguir apresenta quatro medidas de condutância quando a ponta do microscópio de varredura por tunelamento era afastada do substrato de Au. Regiões de condutância constante foram observadas nos múltiplos de 19 nS. Uma interpretação para o fato é que uma única molécula conectando às duas superfícies de Au tem condutância de 19 nS (ou uma resistência de 50 MΩ). Se duas moléculas formam pontes paralelas a condutância aumenta para 38 nS. Três moléculas fornecem uma condutância de 57 nS. Se existem três pontes e os eletrodos são afastados, uma das pontes é quebrada e a condutância cai para 38 nS. Quando a segunda ponte é desfeita, a condutância cai para 19 nS. A variação em torno do valor exato esperado para a condutância se deve ao fato de os ambientes de cada molécula na superfície do ouro não serem idênticos. Um histograma de mais de 500 observações do experimento apresenta picos em 19, 38 e 57 nS.

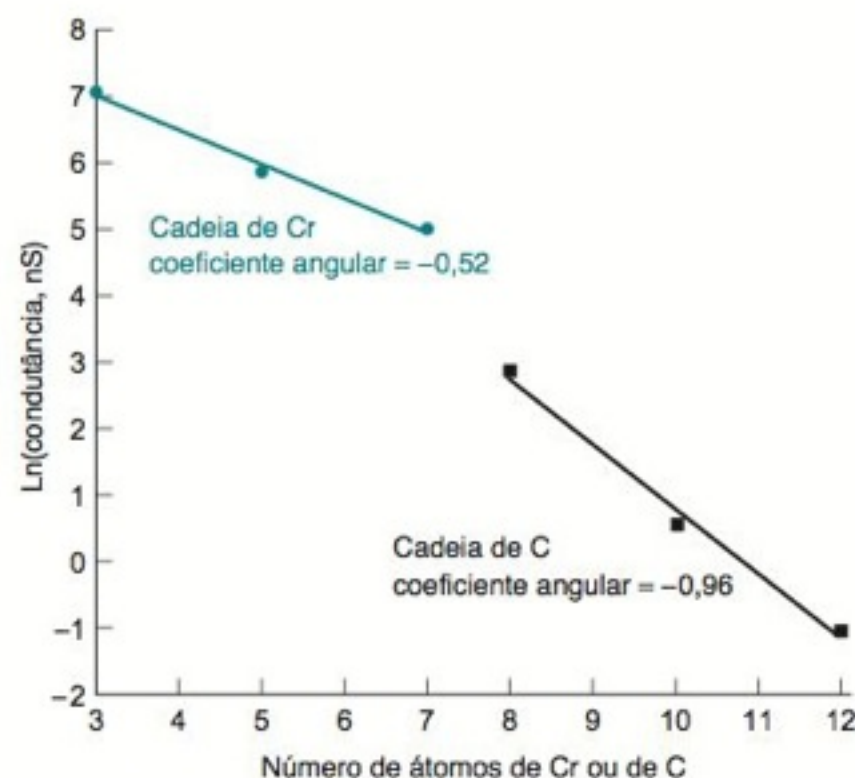
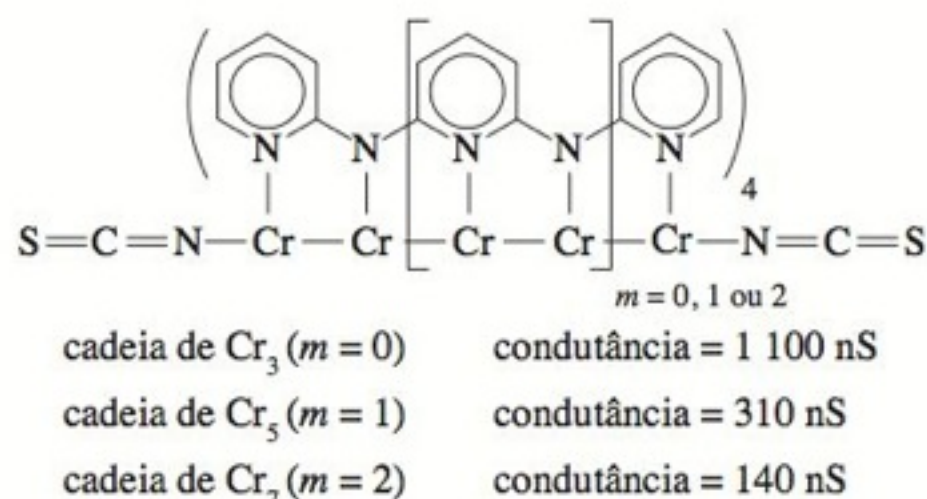


Variação da condutância quando a ponta de Au de um microscópio de varredura por tunelamento imersa em uma solução de ditiol é afastada de um substrato de Au. [De X. Xiao, B. Xu e N. Tao, "Conductance Titration of Single-Peptide Molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5370.]

Hidrocarbonetos podem ser considerados protótipos de isolantes elétricos. A condutância de alcanos ditióis diminui exponencialmente quando o comprimento da cadeia aumenta:⁴



A condutância de uma cadeia de átomos de cromo com ligantes de piridilamina é maior do que a dos alcanos.⁵ O gráfico visto a seguir mostra que a condutância diminui exponencialmente com o comprimento da cadeia, mas com uma velocidade menor do que no caso dos alcanos.



Dependência da condutividade com o comprimento da cadeia.

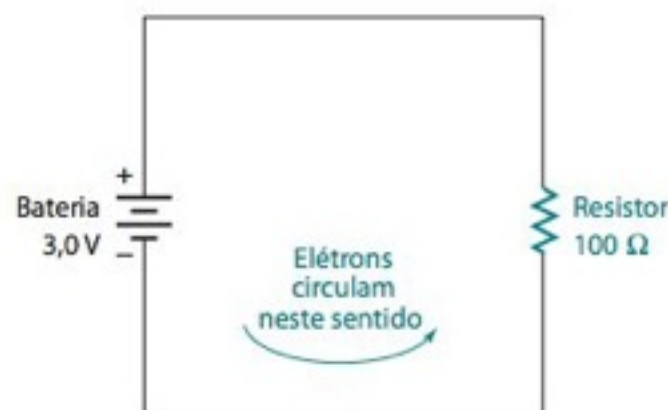


FIGURA 13-3 Um circuito elétrico com uma bateria e um resistor. Benjamin Franklin pesquisou a eletricidade estática na década de 1740.⁶ Ele pensava que a eletricidade fosse um fluido que escoasse de um tecido de seda para um bastão de vidro quando o bastão era esfregado com o tecido. Hoje sabemos que os elétrons passam do vidro para a seda. Entretanto, a convenção de Franklin para o sentido da corrente elétrica foi mantida e, por isso, dizemos que a corrente se desloca do potencial positivo para o negativo – ao contrário do sentido do fluxo de elétrons.

EXEMPLO Utilizando a Lei de Ohm

No circuito da Figura 13-3 a bateria produz uma diferença de potencial de 3,0 V e o resistor tem uma resistência de 100 Ω. Admitimos que a resistência do fio que conecta a bateria e o resistor é desprezível. Qual a corrente e a potência que a bateria libera através desse circuito?

Solução A corrente que circula no circuito é

$$I = \frac{E}{R} = \frac{3,0 \text{ V}}{100 \Omega} = 0,030 \text{ A} = 30 \text{ mA}$$

A potência produzida pela bateria é

$$P = E \cdot I = (3,0 \text{ V})(0,030 \text{ A}) = 90 \text{ mW}$$

Teste a Você Mesmo Qual é diferença de potencial necessária para produzir 180 mW de potência? (**Resposta:** 4,24 V)

O que acontece com a potência gerada pelo circuito? *A energia aparece como calor no resistor. A potência (90 mW) é igual à taxa com que o calor é produzido no resistor.*

Apresentamos a seguir um resumo dos símbolos, unidades e equações que foram vistos nas últimas páginas:

<i>Relação entre carga elétrica e número de mols:</i>	$q = n \cdot F$
	<small>Carga (coulombs, C) Número de mols de e⁻ mol</small>

<i>Relação entre trabalho e potencial elétrico:</i>	$\text{Trabalho} = E \cdot q$
	<small>Joules (J) Volts (V) Coulombs (C)</small>

<i>Relação entre diferença de energia livre e diferença de potencial elétrico:</i>	$\Delta G = -nFE$
	<small>Joules</small>

<i>Lei de Ohm:</i>	$I = E / R$
	<small>Corrente (A) Volts (V) Resistência (ohms, Ω)</small>

<i>Potência elétrica:</i>	$P = \frac{\text{trabalho}}{s} = E \cdot I$
	<small>Potência (watts, W) J/s Volts Ampères</small>

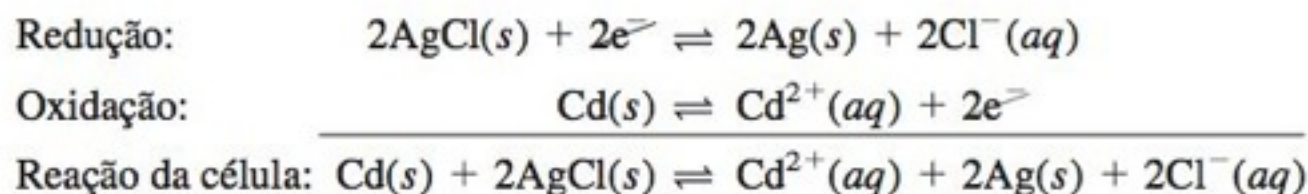
Uma célula galvânica produz eletricidade por meio de uma reação química espontânea.

13-2 Células Galvânicas

Uma **célula galvânica**, ou **pilha galvânica** (também chamada *célula voltaica*, ou *pilha voltaica*), usa uma reação química *espontânea* para gerar eletricidade. Para isso, um dos reagentes deve ser oxidado enquanto o outro tem que ser reduzido. Os dois reagentes, não podem estar em contato entre si, senão os elétrons iriam se transferir diretamente do agente redutor para o agente oxidante. Os agentes oxidante e redutor são fisicamente separados e os elétrons são forçados a fluir através de um circuito externo para passarem de um reagente para o outro. Baterias⁷ e células de combustível⁸ são células galvânicas nas quais os reagentes são consumidos para gerar eletricidade. Uma bateria tem um compartimento estático que contém os reagentes. Em uma célula de combustível os reagentes são alimentados continuamente, fluindo continuamente pelos eletrodos, enquanto os produtos formados são também continuamente removidos da célula.

Uma Célula Galvânica em Ação

A Figura 13-4 mostra uma célula galvânica contendo dois eletrodos parcialmente imersos em uma solução de CdCl₂. Um dos eletrodos é uma lâmina de cádmio metálico e o outro uma lâmina de prata metálica revestida com AgCl sólido. As reações ocorrendo nessa célula são



A reação da célula é constituída de uma reação de redução e de uma reação de oxidação, cada uma chamada de **meia-reação** (ou **semirreação**). As duas meias-reações são escritas com o mesmo número de elétrons, de modo que, a sua soma, a reação da célula, não tem elétrons livres.

A oxidação do Cd metálico produzindo $\text{Cd}^{2+}(aq)$ fornece elétrons que circulam através do circuito para o eletrodo de Ag na Figura 13-4. Na superfície do eletrodo de Ag, o íon Ag^+ (proveniente do AgCl) é reduzido a $\text{Ag}(s)$. O íon cloreto, proveniente do AgCl, passa para a solução. A variação de energia livre para a reação da célula, -150 kJ por mol de Cd, fornece a força motriz responsável pelo movimento dos elétrons através do circuito.

Lembre que o valor de ΔG é *negativo* para uma reação espontânea.

EXEMPLO Diferença de Potencial Elétrico Produzido por uma Reação Química

Calcule a diferença de potencial elétrico que seria medida pelo potenciômetro da Figura 13-4.

Solução Como $\Delta G = -150 \text{ kJ/mol}$ de Cd, podemos utilizar a Equação 13-5 (onde n é o número de mols de elétrons transferidos na reação da célula balanceada) para escrevermos

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{-150 \times 10^3 \text{ J}}{(2 \text{ mol}) \left(9,649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)} = +0,777 \text{ J/C} = +0,777 \text{ V}$$

Lembre-se: $1 \text{ J/C} = 1 \text{ volt}$

Uma reação química espontânea (ΔG negativo) produz uma *diferença de potencial elétrico positiva*.

Teste a Você Mesmo Determine E se $\Delta G = +150 \text{ kJ}$ e $n = 1 \text{ mol}$. (**Resposta:** $-1,55 \text{ V}$)

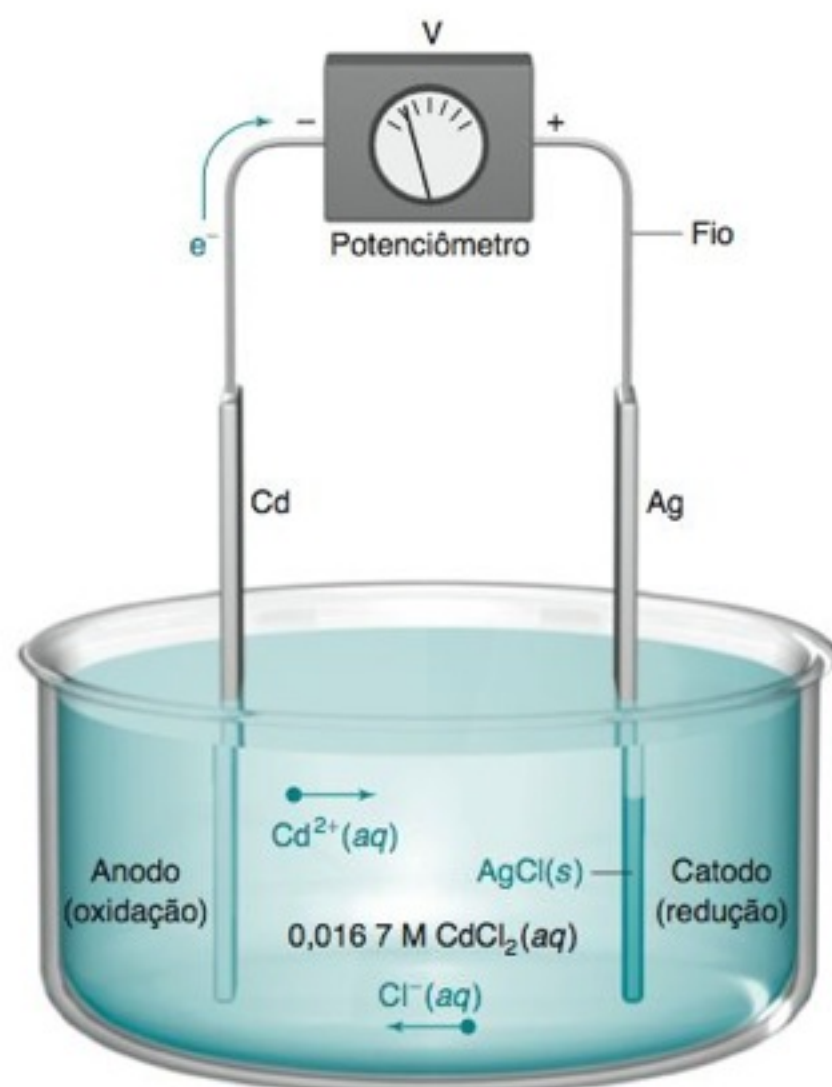


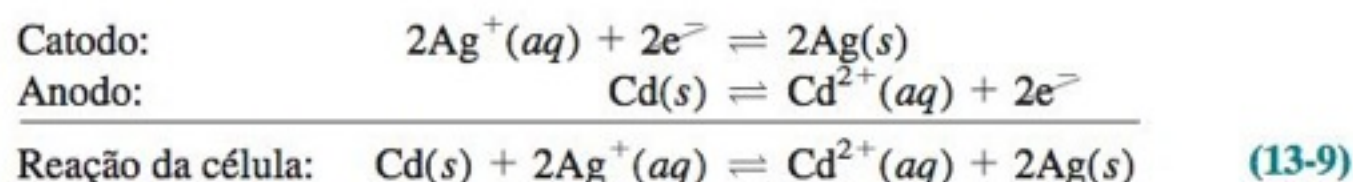
FIGURA 13-4 Uma célula galvânica simples. O potenciômetro é um instrumento utilizado para medir diferenças de potencial elétrico. Seus dois terminais (ou conectores) estão marcados com os símbolos "+" e "-", identificados como os terminais positivo e negativo, respectivamente. Quando os elétrons fluem na direção do terminal negativo, como vemos na figura, o valor da diferença de potencial elétrico é positivo.

Catodo: onde ocorre a redução
Anodo: onde ocorre a oxidação

Os químicos definem o **catodo** como o eletrodo onde ocorre a *redução* e o **anodo** como o eletrodo onde ocorre a *oxidação*. Na Figura 13-4, a Ag é o catodo, pois a redução ocorre na sua superfície ($2\text{AgCl} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^-$), e o Cd é o anodo, pois ele é oxidado ($\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$).

Ponte Salina

Considere a célula eletroquímica na Figura 13-5, onde as reações esperadas são



A célula eletroquímica na Figura 13-5 encontra-se em *curto-circuito*.

O objetivo de uma ponte salina é manter a eletroneutralidade (fazer com que não exista nenhum excesso de carga elétrica de um determinado sinal) em qualquer região da célula eletroquímica. Veja a Demonstração 13-1.

A reação da célula é espontânea. Porém, somente uma corrente muito pequena passa pelo circuito, pois os íons Ag^+ não são forçados a se reduzirem no eletrodo de Ag. Os íons Ag^+ , presentes em solução, podem reagir diretamente na superfície do $\text{Cd}(s)$, produzindo a mesma reação global sem que um fluxo de elétrons passe através do circuito externo.

Podemos separar os reagentes, formando duas *meias-células*¹¹ se conectarmos as duas partes por meio de uma **ponte salina**, como mostra a Figura 13-6. A ponte salina consiste em um tubo em formato de U preenchido com um gel contendo uma alta concentração de KNO_3 (ou outro eletrólito que não afete a reação da célula eletroquímica). As extremidades da ponte são cobertas com placas de vidro poroso, que permitem a difusão dos íons, mas que minimizam a mistura da solução de dentro com a solução de fora da ponte. Quando a célula galvânica está operando, o K^+ da ponte migra para dentro do compartimento do catodo e uma pequena quantidade de NO_3^- migra do catodo para o interior da ponte. A migração dos íons compensa a formação de excesso de cargas elétricas que, de outra maneira, ocorreria quando os elétrons fluíssem para o eletrodo de prata. A migração de íons para fora da ponte é maior que a migração de íons para dentro, porque a concentração de sal na ponte é muito maior que a concentração nas meias-células. No lado esquerdo da ponte salina, o NO_3^- migra para o compartimento do anodo e uma pequena quantidade de Cd^{2+} migra para dentro da ponte, de modo a evitar a ocorrência de excesso de carga positiva.

Para reações que não envolvem o Ag^+ ou outras espécies que reajam com o íon Cl^- , a ponte salina, geralmente, contém KCl como eletrólito. Uma ponte salina, típica para uso genérico em laboratório, é preparada aquecendo-se 3 g de ágar com 30 g de KCl em 100 mL de água até que se obtenha uma solução límpida. A solução é vertida em um tubo em U esperando-se o tempo necessário para que se forme um gel homogêneo. A ponte, quando fora de uso, deve ser armazenada com as suas extremidades mergulhadas em uma solução aquosa saturada de KCl .

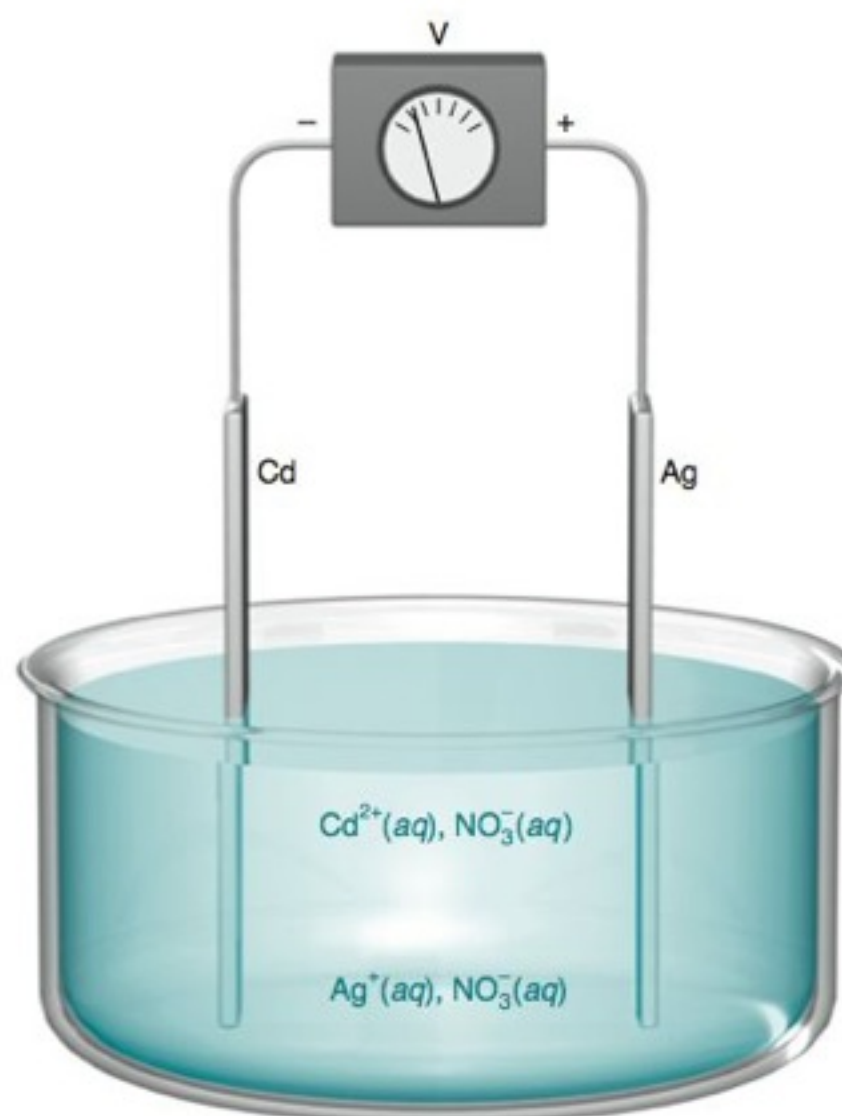


FIGURA 13-5 Uma célula eletroquímica que não irá funcionar. A solução contém uma mistura de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e AgNO_3 .

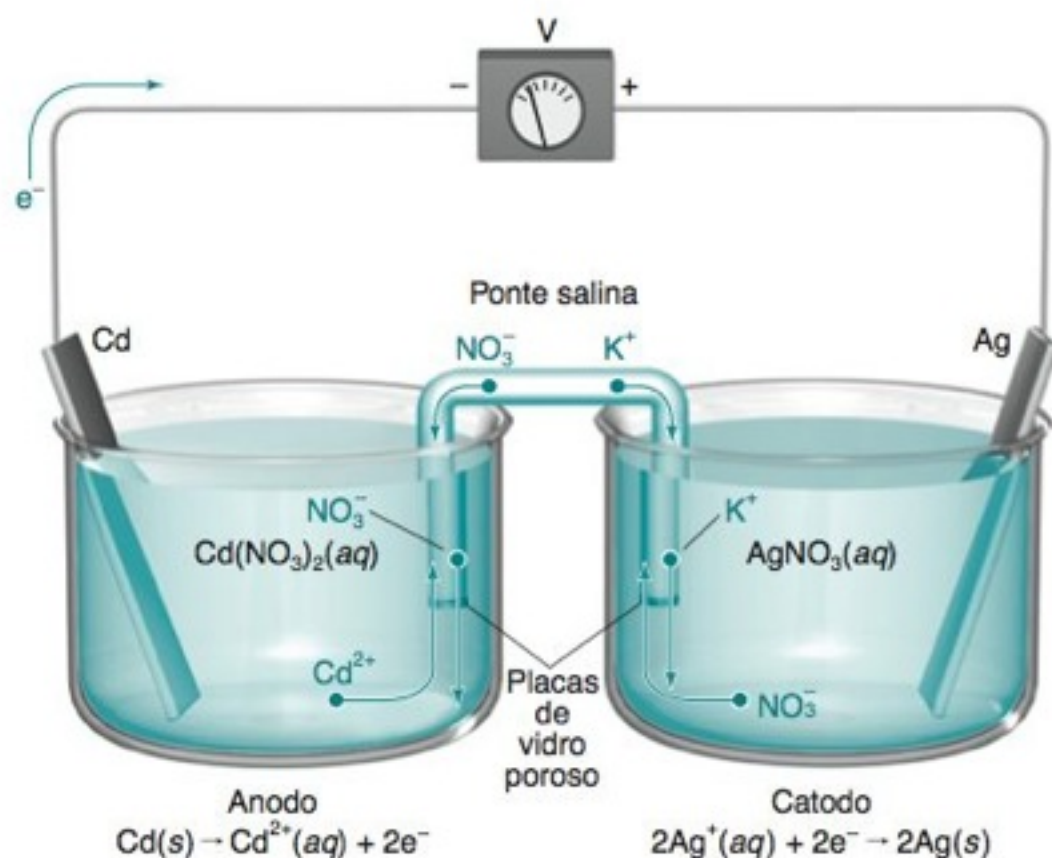


FIGURA 13-6 Uma célula eletroquímica que funciona – graças à ponte salina!

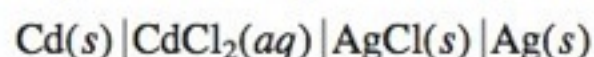
Notação de Barras

As células eletroquímicas são descritas por meio de uma notação que emprega apenas dois símbolos:

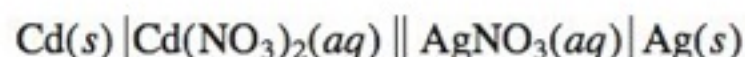
| fronteira entre fases diferentes || ponte salina

O símbolo para ponte salina, ||, representa duas fronteiras entre fases, uma de cada lado da ponte.

A célula eletroquímica na Figura 13-4 é representada pelo seguinte *diagrama de barras*:



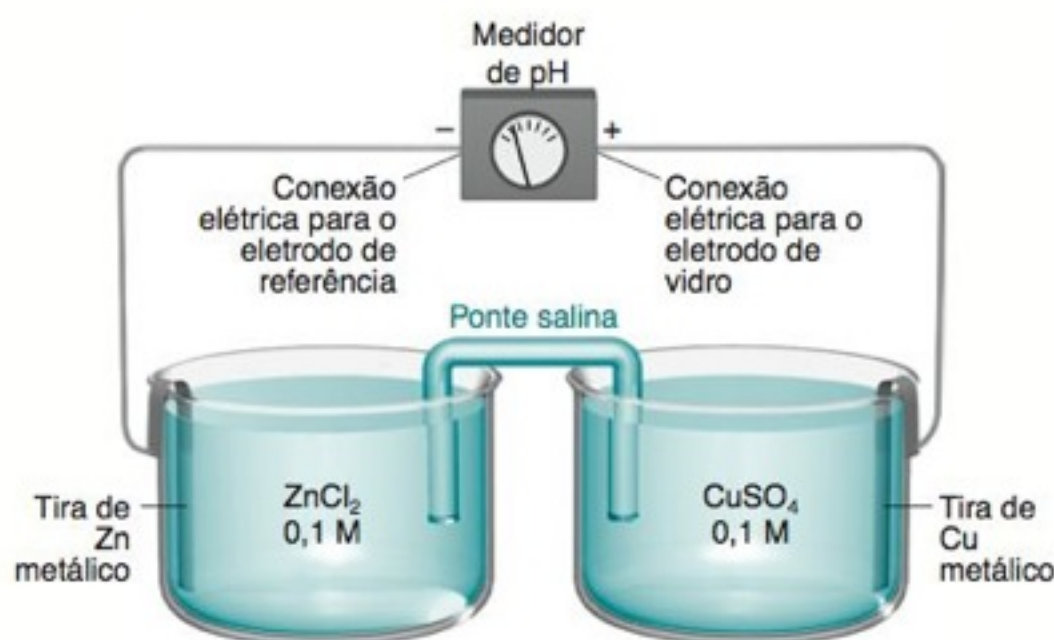
Cada fronteira entre duas fases é indicada por meio de uma barra vertical. Os eletrodos estão presentes nas extremidades esquerda e direita do diagrama. A célula eletroquímica na Figura 13-6 é



DEMONSTRAÇÃO 13-1 A Ponte Salina Humana



Uma ponte salina é um meio iônico com uma barreira *semipermeável* em cada uma de suas extremidades. Pequenas moléculas e íons conseguem atravessar esta barreira semipermeável, mas moléculas grandes não. Podemos preparar nossa “própria” ponte salina preenchendo um tubo em U com ágar e KCl (como descrito no texto anterior) e, depois, construindo a célula eletroquímica conforme vemos a seguir.



O medidor de pH é um potenciômetro cujo terminal negativo é a conexão para o eletrodo de referência.

Escrevemos as duas meias-reações para essa célula eletroquímica e usando a equação de Nernst calculamos a sua diferença de potencial elétrico teórica. Inicialmente, medimos a diferença de potencial com uma ponte salina convencional. Então, substituímos a ponte salina por uma feita de papel de filtro, recentemente embebido em solução de NaCl, e voltamos a medir a diferença de potencial. Finalmente, trocamos a ponte salina de papel de filtro pelos dois dedos de uma mesma mão e repetimos a medida. O corpo humano funciona como um depósito de sal contido dentro de uma membrana semipermeável. As pequenas diferenças de voltagem, observadas quando a ponte salina é substituída, podem ser atribuídas ao potencial de junção, discutido na Seção 14-3. Para provarmos que é difícil distinguir a diferença entre um professor de química e uma salsicha de cachorro-quente, podemos usar uma salsicha como ponte salina⁹ e novamente medir a diferença de potencial elétrico.

Desafio Cento e oitenta estudantes do Virginia Polytechnic Institute, nos EUA, formaram uma ponte salina ficando de mãos dadas.¹⁰ Com as mãos molhadas, a resistência elétrica por estudante diminuiu de $10^6 \Omega$ para $10^4 \Omega$. Será que a sua turma consegue bater esse recorde?

13-3 Potenciais-Padrão

O potencial elétrico, medido na experiência da Figura 13-6, é a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de Ag, à direita, e o eletrodo de Cd, à esquerda. A diferença de potencial medida indica quanto trabalho pode ser feito pelos elétrons ao se deslocarem de um lado para o outro (Equação 13-3). O potenciômetro (voltímetro) indica uma diferença de potencial positiva quando os elétrons fluem para o terminal negativo, como mostra a Figura 13-6. Se os elétrons fluem para o outro terminal, a diferença de potencial é negativa.

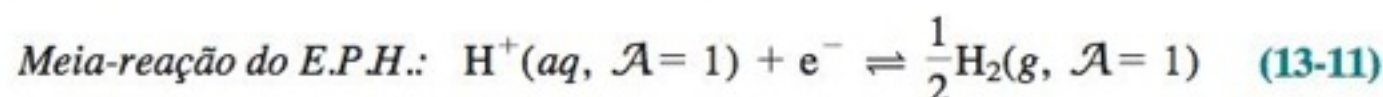
Às vezes o terminal negativo de um voltímetro é chamado de “terra”. Ele costuma ser de cor preta e o terminal positivo de cor vermelha. Quando um medidor de pH com uma conexão do tipo BNC é usado como potenciômetro, o fio no centro da parte interna do conector é o polo positivo e a conexão externa (a blindagem) o polo negativo. Em medidores de pH mais antigos, o terminal negativo é a entrada estreita a qual o eletrodo de referência é conectado.

Para prevermos a diferença de potencial elétrico, que será observada quando duas meias-células diferentes são conectadas entre si, medimos o **potencial padrão de redução**, E° , de cada meia-célula por meio de um experimento como o que é mostrado, de maneira simplificada, na Figura 13-7. A meia-reação de interesse nesse experimento é



que ocorre na meia-célula da direita, conectada ao terminal *positivo* do potenciômetro. O termo *padrão* significa que as atividades, de todas as espécies presentes, são unitárias. Para a Reação 13-10, sob condições-padrão, $\mathcal{A}_{\text{Ag}^+} = 1$ e, por definição, a atividade da Ag(s) também é unitária.

A meia-célula da esquerda, conectada ao terminal *negativo* do potenciômetro, é chamada de **eletrodo-padrão de hidrogênio (E.P.H.)**. Este eletrodo consiste em uma superfície de Pt, com atividade catalítica, imersa em uma solução ácida, em que $\mathcal{A}_{\text{H}^+} = 1$. Uma corrente de $\text{H}_2(\text{g})$, borbulhada diretamente na superfície do eletrodo, satura a solução com $\text{H}_2(\text{aq})$. A atividade do $\text{H}_2(\text{g})$ é unitária se a pressão do $\text{H}_2(\text{g})$ for mantida com o valor de 1 bar. A reação, que atinge o equilíbrio, na superfície do eletrodo de platina, é



Arbitrariamente, consideramos, por convenção, que o potencial do eletrodo-padrão de hidrogênio, a 25°C, é igual a zero. A diferença de potencial, medida pelo instrumento na Figura 13-7, pode ser então *atribuída* à Reação 13-10, que ocorre na meia-célula da direita. O valor medido de $E^\circ = +0,799 \text{ V}$ é o potencial-padrão de redução para a Reação 13-10. O sinal positivo nos informa que os elétrons fluem, através do instrumento de medida, da esquerda para a direita.

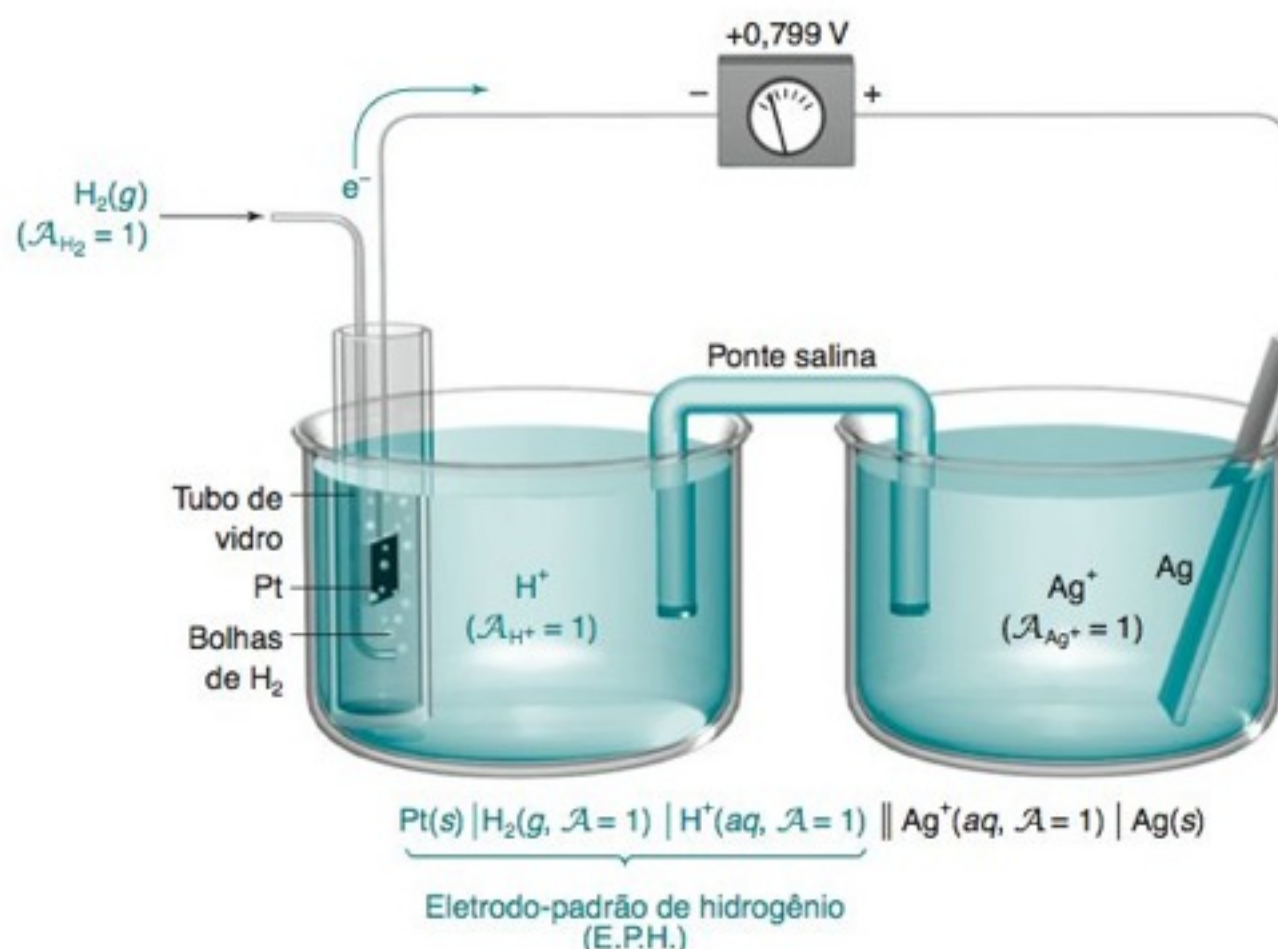


FIGURA 13-7 Célula eletroquímica utilizada para medir o potencial-padrão da reação $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$. Essa célula é, na realidade, uma construção hipotética, pois normalmente não é possível ajustar-se a atividade de uma determinada espécie ao valor 1.



Questão Qual é o pH de eletrodo-padrão de hidrogênio?

Escreveremos todas as meias-reações como reações de *redução*. Por convenção, $E^\circ = 0$ para o E.P.H.

TABELA 13-1 Potenciais redox em ordem decrescente de E°

Agente oxidante	Agente redutor	$E^\circ(\text{V})$
\uparrow	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,890
	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2,075
	\vdots	
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
	\vdots	
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	0,799
	\vdots	
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	0,339
	\vdots	
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,000
	\vdots	
	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0,402
	\vdots	
	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$	-2,936
	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{s})$	-3,040
\downarrow		

Aumento do caráter oxidante

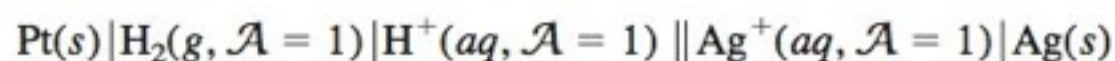
Aumento do caráter redutor

Questão O potencial para a reação $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$ é $-2,936$, o que significa que K^+ é um agente oxidante muito fraco. (Ele não aceita elétrons prontamente.) Isso quer dizer então que K^+ é um bom agente redutor?

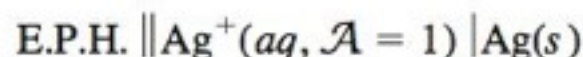
Resposta: Não! Para ser um bom agente redutor, K^+ teria que liberar elétrons facilmente (formando K^{2+}), o que ele não consegue fazer. (Mas o grande potencial de redução negativo realmente significa que $\text{K}(\text{s})$ é um bom agente redutor.)

Podemos arbitrariamente *atribuir* um valor de potencial para a Reação 13-11, pois ela serve como ponto de referência a partir do qual outros potenciais de meia-célula podem ser medidos. Esse procedimento é análogo à atribuição arbitrária de 0°C para o ponto de fusão da água. Relativamente a esse ponto de fusão, o hexano entra em ebulição a 69°C e o benzeno a 80°C . A diferença entre os pontos de ebulição é igual a $80^\circ - 69^\circ = 11^\circ\text{C}$. Se tivéssemos atribuído o valor de 200°C para o ponto de fusão da água em vez de 0°C , o hexano entraria em ebulição a 269°C e o benzeno a 280°C . A diferença entre os pontos de ebulição, entretanto, continuaria sendo igual a 11°C . Independentemente do ponto ao qual é atribuído o valor do zero, a diferença entre dois pontos na escala permanece inalterada.

A notação de barras para a célula eletroquímica na Figura 13-7 é



ou

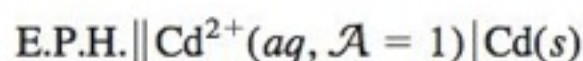


Por convenção, o eletrodo da esquerda (Pt) é conectado ao terminal negativo (a referência) do potenciômetro, e o eletrodo da direita é conectado ao terminal positivo. Um potencial-padrão de redução é na realidade uma *diferença* de potencial entre o potencial-padrão da reação de interesse e o potencial do E.P.H., que consideramos, arbitrariamente, como igual a 0.

Se quisermos medir o potencial-padrão da meia-reação



devemos construir a célula eletroquímica



com a meia-célula de cádmio conectada ao terminal positivo do potenciômetro. Neste caso, observamos, para a célula eletroquímica, uma diferença de potencial *negativa* de $-0,402\text{ V}$. O sinal negativo significa que os elétrons se transferem do Cd para a Pt , uma direção oposta à da célula eletroquímica na Figura 13-7.

O Apêndice H contém os potenciais-padrão de redução para diversas meias-reações, em ordem alfabética por elemento. Se as meias-reações fossem ordenadas de acordo com o valor decrescente de E° (como na Tabela 13-1), encontraríamos os agentes oxidantes mais fortes na parte superior à esquerda e os agentes redutores mais fortes na parte inferior à direita. Se conectássemos as duas meias-células representadas pelas Reações 13-10 e 13-12, o Ag^+ deveria ser reduzido a $\text{Ag}(\text{s})$ e o $\text{Cd}(\text{s})$ oxidado a Cd^{2+} .

Walther Nernst parece ter sido o primeiro a atribuir o valor 0 ao potencial do eletrodo de hidrogênio em 1897.¹²

Sempre fazemos a conexão do eletrodo, representado à esquerda, ao terminal negativo do potenciômetro e o eletrodo à direita, ao terminal positivo. A diferença de potencial medida é a igual a:

$$\begin{aligned} \text{diferença de} &= \text{potencial do eletrodo} \\ \text{potencial} &\quad \text{do lado direito} - \\ &\quad \text{potencial do eletrodo} \\ &\quad \text{do lado esquerdo} \end{aligned}$$

Desafio Faça um desenho esquemático da célula eletroquímica $\text{E.P.H.} || \text{Cd}^{2+}(\text{aq}, \mathcal{A} = 1) | \text{Cd}(\text{s})$ e mostre o sentido da transferência dos elétrons.

Uma reação é espontânea se ΔG é negativa e E é positivo. ΔG° e E° referem-se à variação de energia livre e a diferença de potencial quando as atividades dos reagentes e produtos são unitárias. $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$.

Desafio Mostre que o princípio de Le Châtelier requer, na equação de Nernst, um sinal negativo antes do termo correspondente ao quociente reacional. *Sugestão:* Quanto mais favorável for uma reação, mais positivo será o valor de E .

O Apêndice A mostra $\log x = (\ln x)/(\ln 10) = (\ln x)/2,303$.

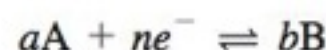
A fosfina é um gás extremamente venenoso, com odor de peixe em decomposição.

13-4 A Equação de Nernst

O princípio de Le Châtelier indica que, aumentando as concentrações dos reagentes deslocamos a reação para a direita e, aumentando as concentrações dos produtos, deslocamos a reação para a esquerda. A força motriz resultante para uma reação é expressa pela **equação de Nernst**, cujos dois termos incluem a força motriz sob as condições padrão (E° , que se aplica quando todas as atividades são unitárias) e um termo mostrando a dependência em relação às concentrações dos reagentes.

A Equação de Nernst para uma Meia-Reação

Para a meia-reação



o potencial da meia-célula, E , dado pela equação de Nernst, é

Equação de Nernst:
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a} \quad (13-13)$$

onde E° = potencial-padrão de redução ($\mathcal{A}_A = \mathcal{A}_B = 1$)
 R = constante dos gases ($8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 8,314 \text{ (V} \cdot \text{C)} / (\text{K} \cdot \text{mol})$)
 T = temperatura (K)
 n = número de elétrons na meia-reação
 F = constante de Faraday ($9,649 \times 10^4 \text{ C/mol}$)
 \mathcal{A}_i = atividade da espécie i
 O termo logarítmico na equação de Nernst é o **quociente reacional**, Q .

$$Q = \mathcal{A}_B^b / \mathcal{A}_A^a \quad (13-14)$$

Q possui a mesma forma de uma constante de equilíbrio, mas as atividades não precisam corresponder aos valores de equilíbrio. Sólidos puros, líquidos puros e solventes são omitidos em Q , pois suas atividades são unitárias (ou próximas da unidade). As concentrações dos solutos são expressas em número de mols por litro e as concentrações dos gases são expressas como pressões em bar. Quando todas as atividades são unitárias, $Q = 1$ e $\ln Q = 0$, resultando, assim, em $E = E^\circ$.

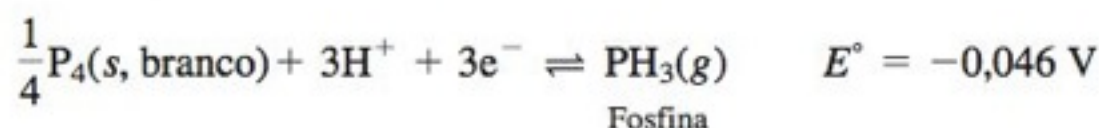
Convertendo o logaritmo natural na Equação 13-13 em logaritmo na base 10 e inserindo $T = 298,15 \text{ K}$ ($25,00^\circ\text{C}$), temos uma forma da equação de Nernst que é mais utilizada na prática:

Equação de Nernst a 25°C :
$$E = E^\circ - \frac{0,05916 \text{ V}}{n} \log \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a} \quad (13-15)$$

O potencial varia de $59,16/n \text{ mV}$ para cada variação de 10 vezes de Q .

EXEMPLO Escrevendo a Equação de Nernst para uma Meia-Reação

Vamos escrever a equação de Nernst para a redução do fósforo branco a fosfina gasosa:



Solução Omitimos os sólidos do quociente reacional e exprimimos as concentrações dos gases pelas suas respectivas pressões. Portanto, a equação de Nernst é

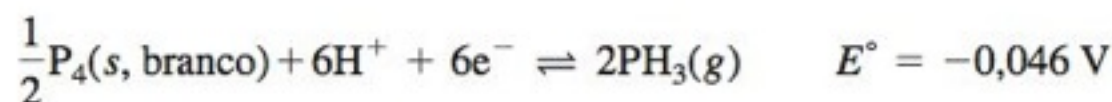
$$E = -0,046 - \frac{0,05916}{3} \log \frac{P_{\text{PH}_3}}{[\text{H}^+]^3}$$

Teste a Você Mesmo Utilizando o valor de E° dado no Apêndice H, escreva a equação de Nernst para a reação $\text{ZnS}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s}) + \text{S}^{2-}$.

(Resposta: $E = -1,405 - \frac{0,05916}{2} \log [\text{S}^{2-}]$)

EXEMPLO A Multiplicação de uma Meia-Reação Não Muda o Valor de E°

Se multiplicarmos uma meia-reação por qualquer número, o valor de E° não se modifica. Entretanto, o valor de n antes do termo logarítmico e a forma do quociente reacional, Q , sofrerão mudanças. Vamos escrever a equação de Nernst, para a reação do exemplo anterior, multiplicada por 2:



Solução

$$E = -0,046 - \frac{0,05916}{6} \log \frac{P_{\text{PH}_3}^2}{[\text{H}^+]^6}$$

Ainda que essa equação de Nernst não se assemelhe à do exemplo anterior, o Boxe 13-2 mostra que o valor numérico de E não se modifica. O termo elevado ao quadrado, no quociente reacional, cancela o valor em dobro de n na frente do termo logarítmico.

Teste a Você Mesmo Escreva a equação de Nernst para a reação $\text{P}_4 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{PH}_3$. A partir do Boxe 13-2, mostre que E não se modifica quando a reação é escrita com $\frac{1}{2}\text{P}_4$ ou $\frac{1}{4}\text{P}_4$.

A Equação de Nernst para uma Reação Completa

Na Figura 13-6, a diferença de potencial elétrico é a diferença entre os potenciais dos dois eletrodos:

Equação de Nernst para uma célula eletroquímica completa:

$$E = E_+ - E_- \quad (13-16)$$

onde E_+ é o potencial do eletrodo que está ligado ao terminal positivo do potenciômetro e E_- é o potencial do eletrodo ligado ao terminal negativo. O potencial de cada meia-reação (escritas como uma redução) é definido por uma equação de Nernst e a diferença de potencial elétrico para a reação completa é a diferença entre os potenciais das duas meias-células.

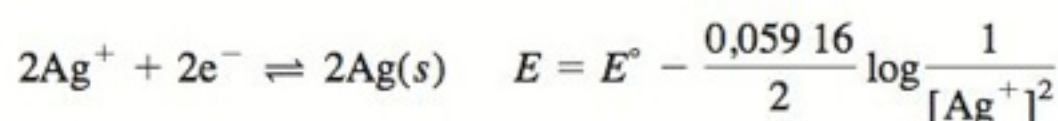
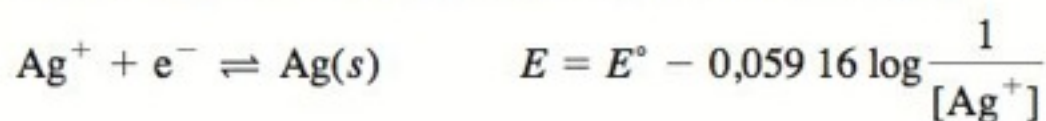
Apresentamos a seguir um procedimento para escrever uma reação líquida da célula eletroquímica e determinar a sua diferença de potencial elétrico:

Etapa 1 Escrevemos as meias-reações de redução para as duas meias-células e determinamos, através do Apêndice H, o valor de E° para cada uma delas. Multiplicamos as meias-reações, quando necessário, de modo que as meias-reações tenham o mesmo número de elétrons. Ao multiplicarmos uma reação, não multiplicamos o valor do E° correspondente.

BOXE 13-2 O Valor de E° e da Diferença de Potencial da Célula Eletroquímica Não Dependem da Maneira como Escrevemos a Reação da Célula

A multiplicação de uma meia-reação por qualquer número não modifica o valor do potencial-padrão de redução, E° . A diferença de potencial entre dois pontos é o trabalho realizado por coulomb de carga elétrica através desta diferença de potencial ($E = \text{trabalho}/q$). O trabalho por coulomb é o mesmo se 0,1, 2, 3 ou 10^4 coulombs tiverem sido transferidos. O trabalho total é diferente em cada caso, mas o trabalho por coulomb é constante. Logo, não duplicamos E° se multiplicamos uma meia-reação por 2.

Multiplicar uma meia-reação por qualquer número não muda o valor do potencial da meia-célula, E . Para verificarmos esta afirmação, consideramos a reação de uma meia-célula de prata, representada de duas maneiras, com um e dois elétrons:



Essas duas expressões são iguais, pois $\log a^b = b \log a$:

$$\begin{aligned} \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} &= \frac{2 \times 0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \\ &= 0,05916 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \end{aligned}$$

O expoente dentro do termo logarítmico é sempre cancelado pelo fator $1/n$, que precede o termo logarítmico. O potencial de uma célula eletroquímica não pode depender da maneira como escrevemos a reação a ela associada.

$E > 0$: a reação líquida da célula eletroquímica se desloca no sentido \rightarrow
 $E < 0$: a reação líquida da célula eletroquímica se desloca no sentido \leftarrow

Sólidos puros, líquidos puros e solventes são omitidos de Q .

Subtrair uma reação equivale a inverter o seu sentido e então somá-la.

- Etapa 2** Escrevemos a equação de Nernst para a meia-célula da direita, que está conectada ao terminal positivo do potenciômetro. O potencial é E_+ .
- Etapa 3** Escrevemos a equação de Nernst para a meia-célula da esquerda, que está conectada ao terminal negativo do potenciômetro. O potencial é E_- .
- Etapa 4** Determinamos a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica pela subtração: $E = E_+ - E_-$.
- Etapa 5** Para escrever a reação balanceada da célula eletroquímica, subtraímos a meia-reação da esquerda da meia-reação da direita. (Isso é equivalente a inverter o sentido da meia-reação da esquerda e somar com a da direita.)

Se a diferença de potencial da célula eletroquímica, $E (= E_+ - E_-)$, é positiva, então a reação líquida da célula eletroquímica é espontânea no sentido direto. Se a diferença de potencial da célula eletroquímica for negativa, a reação será espontânea no sentido inverso.

EXEMPLO A Equação de Nernst para uma Reação Global

Determine a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica na Figura 13-6 se a meia-célula da direita contiver uma solução de $\text{AgNO}_3(aq)$ 0,50 M e a meia-célula da esquerda contiver uma solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(aq)$ 0,010 M. Escreva a reação líquida da célula eletroquímica e estabeleça se ela é espontânea no sentido direto ou no sentido inverso.

Solução

- Etapa 1** Eletrodo da direita: $2\text{Ag}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s)$ $E^\circ_+ = 0,799 \text{ V}$
 Eletrodo da esquerda: $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$ $E^\circ_- = -0,402 \text{ V}$

- Etapa 2** Equação de Nernst para o eletrodo da direita:

$$E_+ = E^\circ_+ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} = 0,799 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[0,50]^2} = 0,781 \text{ V}$$

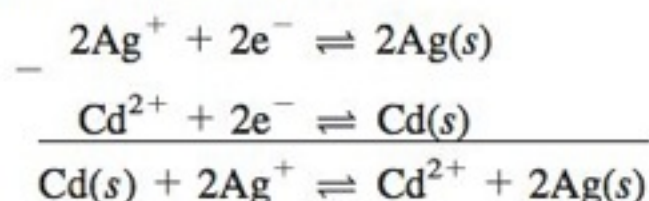
- Etapa 3** Equação de Nernst para o eletrodo da esquerda:

$$E_- = E^\circ_- - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cd}^{2+}]} = -0,402 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[0,010]} = -0,461 \text{ V}$$

- Etapa 4** Diferença de potencial da célula eletroquímica:

$$E = E_+ - E_- = 0,781 - (-0,461) = +1,242 \text{ V}$$

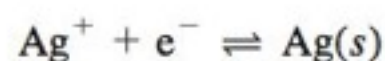
- Etapa 5** Reação líquida da célula eletroquímica:



Como a diferença de potencial elétrico é positiva, a reação líquida da célula eletroquímica é espontânea no sentido direto. O $\text{Cd}(s)$ é oxidado e o Ag^+ é reduzido. Os elétrons circulam do eletrodo da esquerda para o eletrodo da direita.

Teste a Você Mesmo A reação é espontânea se as células contiverem AgNO_3 5,0 μM e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M? (**Resposta:** $E_+ = 0,485 \text{ V}$, $E_- = -0,402 \text{ V}$, $E = +0,887 \text{ V}$, espontânea)

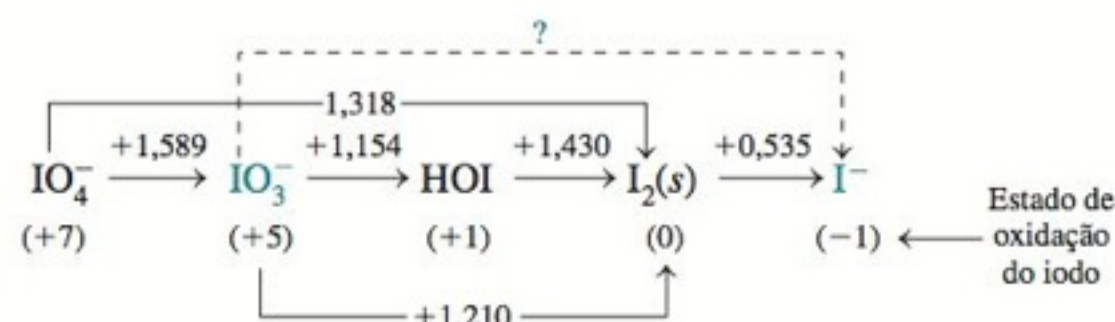
E se tivéssemos escrito a equação de Nernst para a meia-célula da direita com apenas um elétron, em vez de dois?



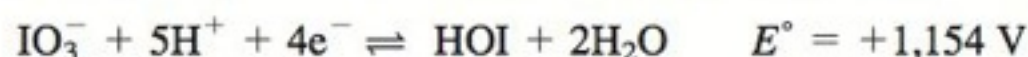
A diferença de potencial da célula eletroquímica seria diferente daquela que calculamos? É melhor que não seja, pois a química envolvida ainda é a mesma. O Boxe 13-2 mostra que, *nem E° nem E dependem da maneira como escrevemos a reação*. O Boxe 13-3 mostra como obter os potenciais-padrões de redução para as meias-reações que são a soma de outras meias-reações.

BOXE 13-3 Diagramas de Latimer: Como Determinar o Valor de E° para uma Nova Meia-Reação

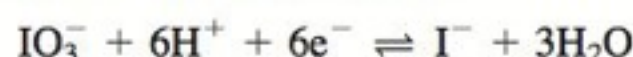
Um **diagrama de Latimer** exibe os potenciais-padrões de redução (E°) ligando diferentes estados de oxidação de um determinado elemento.¹³ Por exemplo, em uma solução ácida, são observados os seguintes potenciais-padrões de redução:



A notação $\text{IO}_3^- \xrightarrow{+1,154} \text{HOI}$ indica a equação balanceada



Podemos obter os potenciais de redução para os sentidos de reação que ainda não estejam assinalados pelas setas no diagrama utilizando ΔG° . Por exemplo, a reação representada pela linha tracejada no diagrama de Latimer é



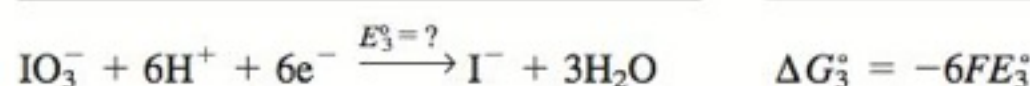
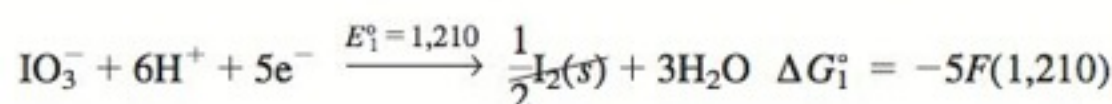
Podemos determinar E° para essa reação expressando-a como a soma das reações cujos potenciais são conhecidos.

A variação de energia livre padrão, ΔG° , para uma reação, é dada por

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Quando duas reações são somadas, ΔG° é a soma dos valores de ΔG° para cada uma das reações.

Para aplicarmos o conceito de energia livre neste problema, escrevemos duas reações cuja soma vem a ser a reação desejada:



Mas, como $\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = \Delta G_3^\circ$, podemos calcular E_3° :

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$$

$$-6FE_3^\circ = -5F(1,210) - 1F(0,535)$$

$$E_3^\circ = \frac{5(1,210) + 1(0,535)}{6} = 1,098 \text{ V}$$

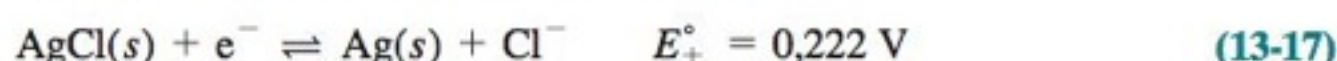
Um Modo Intuitivo para Visualizar o Potencial das Células Eletroquímicas²

No exemplo anterior encontramos o valor de 0,781 V para o E da meia-célula de prata e de -0,461 V para a meia-célula de cádmio. Coloque estes números em uma linha numerada, como na Figura 13-8, e observe que *os elétrons sempre fluem no sentido do potencial mais positivo*. Portanto, os elétrons no circuito do exemplo fluem do cádmio para a prata. A separação entre as duas meias-células é igual a 1,242 V. Este diagrama funciona da mesma maneira independentemente se os potenciais de meia-célula forem ambos negativos ou positivos. Os elétrons fluem sempre no sentido do potencial mais positivo.

Os elétrons são transferidos na direção do potencial mais positivo.

Descrições Diferentes para uma Mesma Reação

Na Figura 13-4, a meia-reação da direita pode ser escrita como



$$E_+ = E_+^\circ - 0,05916 \log[\text{Cl}^-] = 0,222 - 0,05916 \log(0,0334) = 0,3093 \text{ V} \quad (13-18)$$

A concentração de Cl^- , na meia-reação da prata, foi obtida a partir de uma solução de $\text{CdCl}_2(\text{aq})$ 0,0167 M.

Suponha que outro autor, menos elegante, tenha escrito este livro e optado por outra descrição da meia-reação:

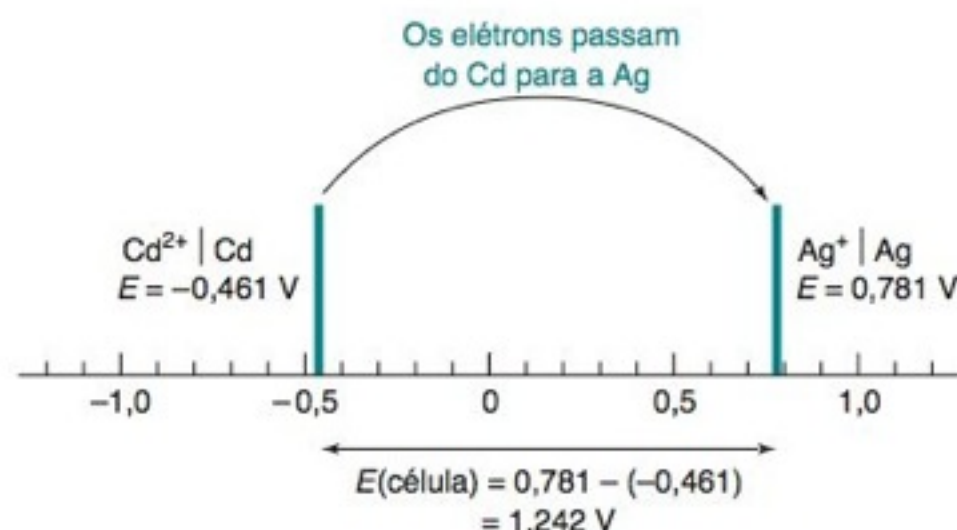
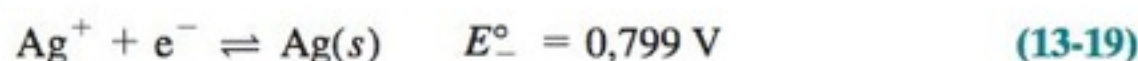


FIGURA 13-8 Elétrons sempre circulam do eletrodo mais negativo para o eletrodo mais positivo. Isto é, eles sempre se deslocam para a direita neste diagrama.²

Esta descrição é tão válida quanto a anterior. Em ambos os casos, o Ag(I) é reduzido a Ag(0).

Se as duas descrições são igualmente válidas, então devem fornecer o mesmo valor do potencial elétrico. A equação de Nernst para a Reação 13-19 é

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$E_+ = 0,799 - 0,05916 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

Para encontrarmos a concentração de Ag^+ , consideramos o produto de solubilidade do AgCl. Como a célula eletroquímica contém 0,033 4 M de Cl^- e AgCl sólido, podemos dizer que

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}(\text{para o AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{0,0334} = 5,4 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Substituindo esse valor na equação de Nernst, temos

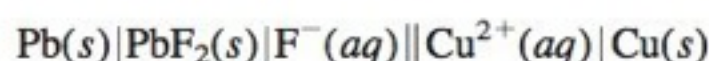
$$E_+ = 0,799 - 0,05916 \log \frac{1}{5,4 \times 10^{-9}} = 0,309 \text{ V}$$

A diferença de potencial de uma célula eletroquímica não pode depender da maneira como escrevemos a reação!

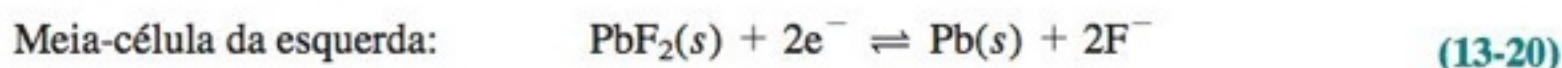
que difere ligeiramente do valor calculado na Equação 13-18 devido à exatidão do valor de K_{ps} e à omissão dos coeficientes de atividade. As Equações 13-17 e 13-19 fornecem o mesmo valor de potencial elétrico, pois descrevem a mesma meia-célula.

Sugestões para a Determinação de Meias-Reações Relevantes

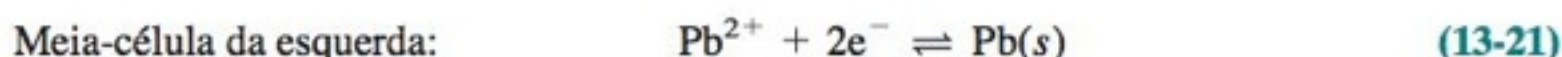
Quando observamos o desenho esquemático de uma célula eletroquímica ou o seu diagrama de barras, devemos inicialmente escrever as reações de redução para cada uma das meias-células. Para fazer isso, *devemos observar o elemento em estudo, na célula eletroquímica, em dois estados diferentes de oxidação*. Para a célula eletroquímica



vemos o Pb em dois estados de oxidação, como Pb(s) e PbF₂(s), e o Cu em dois estados de oxidação, como Cu²⁺ e Cu(s). Assim, as meias-reações são



Poderíamos ter optado por escrever a meia-reação do Pb como



pois sabemos que se o PbF₂(s) está presente, deve haver algum Pb²⁺ livre em solução. As reações 13-20 e 13-21 são descrições igualmente válidas da célula eletroquímica e devem permitir fazer a previsão de um mesmo valor da diferença de potencial elétrico para a célula eletroquímica. A escolha das reações depende de qual concentração podemos determinar mais facilmente se a concentração do F⁻ ou a de Pb²⁺.

Fizemos a descrição da meia-célula da esquerda em termos de uma reação redox envolvendo o Pb porque o Pb é o elemento que aparece em dois estados de oxidação. Não escreveríamos uma reação como $\text{F}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$, porque o F₂(g) não está presente no diagrama de barras da célula eletroquímica.

Uso da Equação de Nernst para Medir os Potenciais-Padrão de Redução

O potencial-padrão de redução seria observado se a meia-célula de interesse (com atividades unitárias) fosse conectada a um eletrodo-padrão de hidrogênio, como vemos na Figura 13-7. É praticamente impossível construirmos uma célula eletroquímica como essa, pois não temos uma maneira de ajustarmos as concentrações e a força iônica do meio que permita atingir valores unitários de atividade. Na realidade, usamos, em cada meia-célula, valores de atividade menores que a unidade e a equação de Nernst é utilizada para obter o valor de E° a partir da diferença de potencial da célula eletroquímica.¹⁴ No eletrodo de hidrogênio, tampões-padrão com valores de pH conhecidos (Tabela 14-3) são usados para se obter valores conhecidos das atividades do íon H⁺.

Como descrever as meias-reações

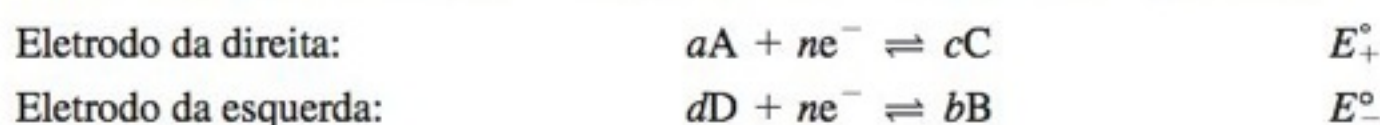
Nunca devemos inventar espécies que não estejam presentes em uma célula eletroquímica. Devemos utilizar as informações contidas no diagrama de barras para escolhermos quais as meias-reações.

O Problema 13-20 mostra um exemplo do uso da equação de Nernst para calcular o valor de E° .

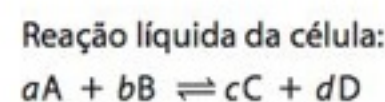
13-5 A Constante de Equilíbrio e o Valor de E°

Uma célula galvânica produz eletricidade porque a reação da célula não está em equilíbrio. Um potenciômetro é construído de tal forma que, durante o seu funcionamento, circula apenas uma corrente desprezível (Boxe 13-4), e, assim, as concentrações em cada uma das meias-células permanecem inalteradas. Se substituíssemos o potenciômetro por um fio, muito mais corrente circularia e as concentrações se modificariam até que a célula atingisse o equilíbrio. Neste ponto, a reação da célula atingiria o seu término e o valor de E seria igual a 0. Quando a diferença de potencial elétrico (a voltagem) de uma bateria (que é uma célula galvânica) cai para 0 V, as substâncias químicas dentro dela atingiram o estado de equilíbrio e é comum dizermos que a bateria está “descarregada”.

Vamos agora relacionar o valor de E para uma célula eletroquímica completa com o quociente reacional, Q , para a reação global desta célula. Para as duas meias-reações



No equilíbrio, o valor de E (e não o de E°) = 0.



a equação de Nernst tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} E &= E_+ - E_- = E_+^\circ - \frac{0,059\,16}{n} \log \frac{\mathcal{A}_C^c}{\mathcal{A}_A^a} - \left(E_-^\circ - \frac{0,059\,16}{n} \log \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_D^d} \right) \\ E &= \underbrace{(E_+^\circ - E_-^\circ)}_{E^\circ} - \frac{0,059\,16}{n} \log \frac{\mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d}{\mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b} = E^\circ - \frac{0,059\,16}{n} \log Q \end{aligned} \quad (13-22)$$

$$\log a + \log b = \log ab$$

A Equação 13-22 é verdadeira em quaisquer circunstâncias. No caso especial em que a célula eletroquímica está em equilíbrio, $E = 0$ e $Q = K$, a constante de equilíbrio. Consequentemente, a Equação 13-22 é reescrita em suas formas mais importantes, válidas para o equilíbrio:

Determinação de E° a partir de K : $E = \frac{0,059\,16}{n} \log K \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (13-23)$

Para transformarmos a Equação 13-23 na Equação 13-24, devemos considerar as seguintes relações:

Determinação de K a partir de E° : $K = 10^{nE^\circ/0,059\,16} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (13-24)$

$$\begin{aligned} \frac{0,059\,16}{n} \log K &= E^\circ \\ \log K &= \frac{nE^\circ}{0,059\,16} \\ 10^{\log K} &= 10^{nE^\circ/0,059\,16} \\ K &= 10^{nE^\circ/0,059\,16} \end{aligned}$$

Com a Equação 13-24, podemos calcular o valor da constante de equilíbrio a partir de E° . Alternativamente, com a Equação 13-23, podemos calcular o valor de E° a partir de K .

EXEMPLO Utilizando o Valor de E° para Determinar a Constante de Equilíbrio

Determine a constante de equilíbrio para a reação



BOXE 13-4 Concentrações na Célula Eletroquímica em Operação

Por que a medida da diferença de potencial elétrico de uma célula eletroquímica não modifica as concentrações na célula? A diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica é medida em condições de *fluxo de corrente desprezível*. Por exemplo, a resistência interna de um medidor de pH de alta qualidade é $10^{13} \, \Omega$. Se utilizamos esse instrumento para medir uma diferença de potencial de 1 V, a corrente que circula no circuito é

$$I = \frac{E}{R} = \frac{1 \, \text{V}}{10^{13} \, \Omega} = 10^{-13} \, \text{A}$$

O fluxo de elétrons é

$$\frac{10^{-13} \, \text{C/s}}{9,649 \times 10^4 \, \text{C/mol}} = 10^{-18} \, \text{mol e}^-/\text{s}$$

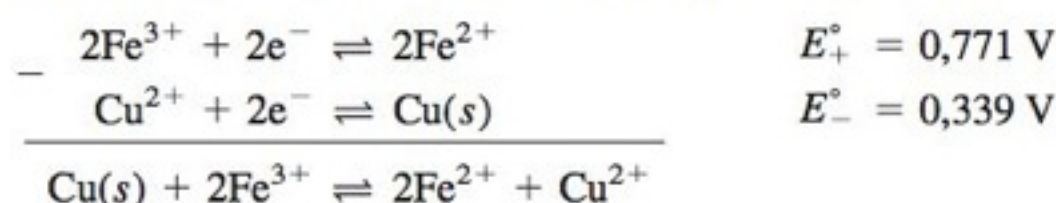
o que produz oxidação e redução desprezíveis dos reagentes na célula eletroquímica. O medidor mede a diferença de potencial elétrico de uma célula eletroquímica sem afetar as concentrações das espécies que estão presentes dentro dela.

Se uma ponte salina fosse mantida por muito tempo em uma célula eletroquímica, as concentrações e a força iônica do meio mudariam devido à difusão entre cada um dos compartimentos e a ponte salina. As células eletroquímicas devem ser montadas por um tempo suficientemente curto para que estas variações não ocorram.

Associamos o valor de E° com a meia-reação que deve ser *invertida* para obtermos a reação líquida desejada.

A Seção 3-2 descreve o uso de algarismos significativos em expoentes e logaritmos.

Solução A reação é dividida em duas meias-reações, que se encontram no Apêndice H:



Determinamos então o valor E° para a reação líquida

$$E^\circ = E^\circ_+ - E^\circ_- = 0,771 - 0,339 = 0,432 \text{ V}$$

e calculamos a constante de equilíbrio utilizando a Equação 13-24:

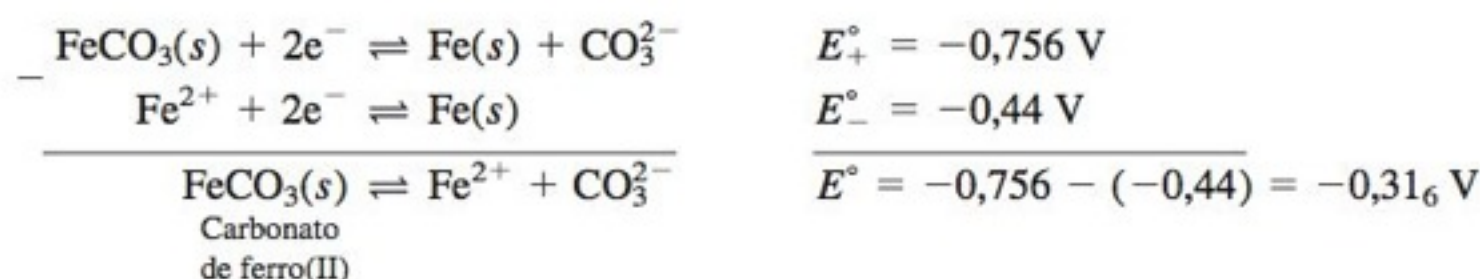
$$K = 10^{(2)(0,432)/(0,05916)} = 4 \times 10^{14}$$

Um valor pequeno de E° leva a uma constante de equilíbrio muito grande. O valor de K está expresso corretamente com apenas um algarismo significativo, pois E° tem três algarismos depois da vírgula. Dois são usados para o expoente (14), e resta apenas um algarismo para o multiplicador (4).

Teste a Você Mesmo Determine a constante de equilíbrio K para a reação $\text{Cu}(s) + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s) + \text{Cu}^{2+}$. (**Resposta:** $E^\circ = 0,460 \text{ V}$, $K = 4 \times 10^{15}$)

Determinação do Valor de K para Reações Líquidas que Não São Reações Redox

Considere as seguintes meias-reações cuja diferença é a reação que descreve a solubilidade do carbonato de ferro(II) (que não é uma reação redox):

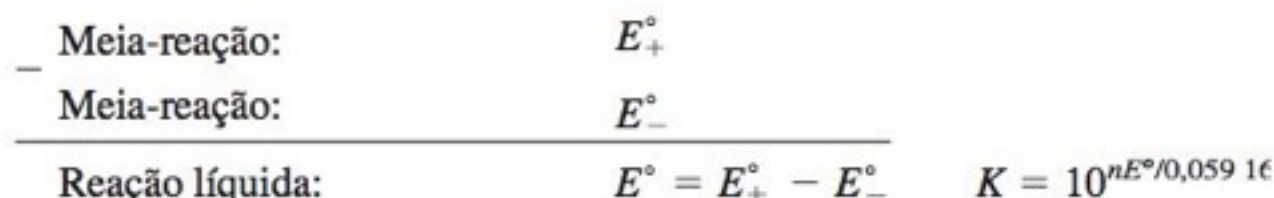


$$K = K_{\text{ps}} = 10^{(2)(-0,316)/(0,05916)} = 10^{-11}$$

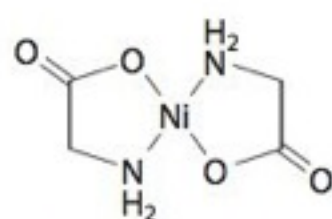
A partir do valor de E° para a reação líquida, podemos calcular o K_{ps} para o carbonato de ferro(II). Medidas potenciométricas permitem determinar constantes de equilíbrio que são muito pequenas, ou muito grandes, para que a determinação seja feita pela medida direta das concentrações dos reagentes e produtos.

Surge então uma dúvida! “Como é possível existir um potencial redox para uma reação que não é redox?” O Boxe 13-3 mostra que um potencial redox é apenas outra maneira de expressar o valor da energia livre de uma reação. Quanto mais favorável, em termos de energia, for uma reação (quanto mais negativo for ΔG°), mais positivo será o valor de E° .

A forma geral de um problema envolvendo a relação entre os valores de E° para as meias-reações e o valor de K para uma reação líquida, é



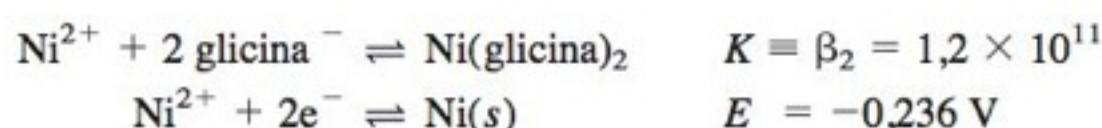
Se conhecermos os valores de E°_- e E°_+ , poderemos determinar E° e K para a reação líquida da célula eletroquímica. Por sua vez, se conhecermos E° e também E°_- ou E°_+ , poderemos calcular o valor do potencial-padrão desconhecido. Conhecendo-se K , podemos calcular E° e a partir de E° determinamos E°_- ou E°_+ , desde que conheçamos um deles.



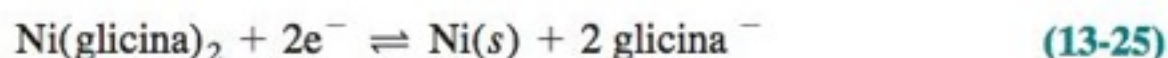
Possível estrutura da $\text{Ni}(\text{glicina})_2$

EXEMPLO Relacionando E° e K

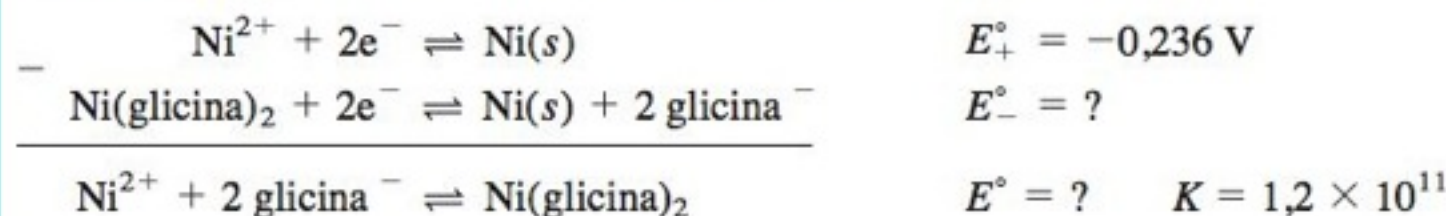
A partir da constante de formação da $\text{Ni}(\text{glicina})_2$ e do valor de E° para o par $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}(s)$,



calcule o valor de E° para a reação



Solução Precisamos verificar qual a relação entre as três reações:



Sabemos que o valor de $E^\circ_+ - E^\circ_-$ deve ser igual a E° , de modo que podemos calcular o valor de E°_- se soubermos E° . Mas E° pode ser determinado através da constante de equilíbrio da reação líquida:

$$E^\circ = \frac{0,05916}{n} \log K = \frac{0,05916}{2} \log(1,2 \times 10^{11}) = 0,328 \text{ V}$$

Logo, o potencial-padrão de redução para a meia-reação 13-25 é

$$E^\circ_- = E^\circ_+ - E^\circ = -0,236 - 0,328 = -0,564 \text{ V}$$

Teste a Você Mesmo Selecione meias-reações no Apêndice H para determinar a constante de formação β_2 para $\text{Cu}^+ + 2$ etilenodiamina $\rightleftharpoons \text{Cu(etilenodiamina)}_2^+$. (**Resposta:** $E^\circ = 0,637 \text{ V}$, $\beta_2 = 6 \times 10^{10}$)

O potencial mais negativo para a redução da Ni(glicina)_2 ($-0,564 \text{ V}$) do que para a redução do Ni^{2+} ($-0,236 \text{ V}$) nos diz que é mais difícil reduzir Ni(glicina)_2 do que reduzir Ni^{2+} . Portanto, o íon Ni^{2+} é estabilizado (quanto à redução) pela sua complexação com glicina.

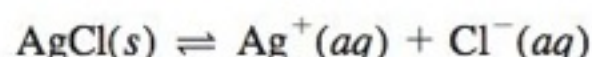
13-6 Células Eletroquímicas como Sondas Químicas¹⁵

É essencial fazermos a distinção entre duas classes de equilíbrio associadas às células galvânicas:

1. O equilíbrio *entre* as duas meias-células
2. O equilíbrio *dentro* de cada meia-célula

Se uma célula galvânica tem uma diferença de potencial elétrico diferente de zero, então a reação global da célula não está em equilíbrio. Dizemos que o equilíbrio *entre* as duas meias-células não foi estabelecido.

Entretanto, podemos deixar as meias-células em repouso durante um tempo suficiente para que o equilíbrio químico *dentro* de cada meia-célula seja atingido. Por exemplo, na meia-célula da direita na Figura 13-9, a reação



está em equilíbrio. Ela não é parte da reação global da célula eletroquímica. Ela é simplesmente uma reação química que ocorre quando o AgCl(s) está em contato com uma solução aquosa. Na meia-célula da esquerda, a reação

Uma reação química que pode ocorrer dentro de uma meia-célula alcançará o equilíbrio e admite-se que permaneça em equilíbrio. Entretanto, esta reação não é a reação líquida da célula eletroquímica.

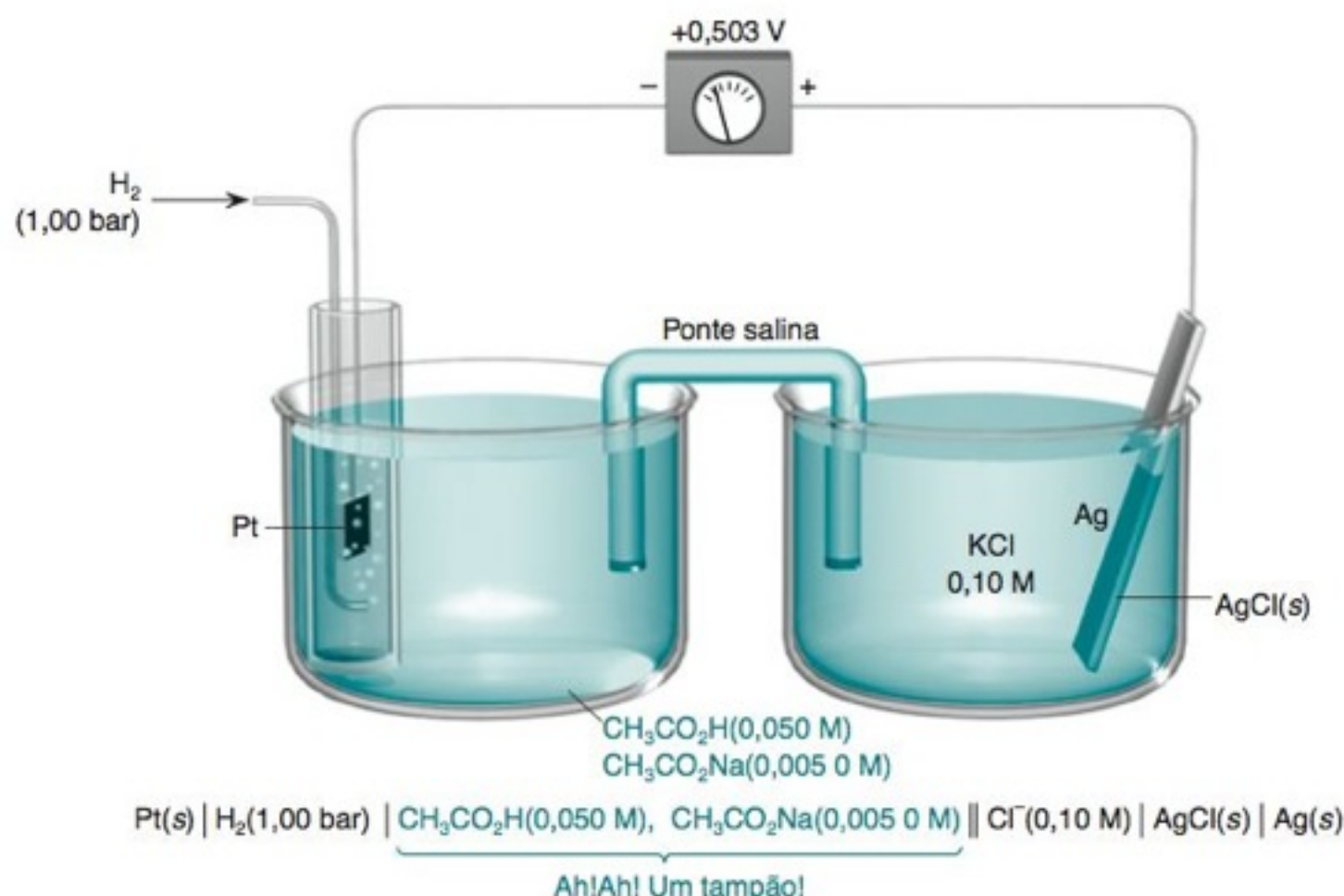
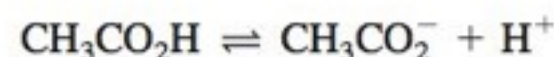
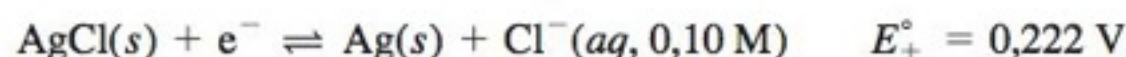


FIGURA 13-9 Esta célula galvânica pode ser usada para medir o pH da meia-célula da esquerda.

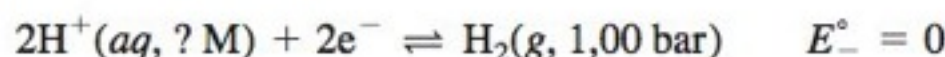


também tende ao equilíbrio. Nenhuma dessas duas reações é parte da reação redox líquida da célula eletroquímica.

A reação da meia-célula da direita da Figura 13-9 é



Mas qual é a reação na meia-célula da esquerda? O único elemento que encontramos em dois estados de oxidação é o hidrogênio. Vemos que o $\text{H}_2(g)$ borbulha dentro de um dos compartimentos da célula eletroquímica e também sabemos que todas as soluções aquosas contêm H^+ . Portanto, o hidrogênio está presente em dois estados de oxidação diferentes, e a meia-reação pode ser escrita como



A reação líquida da célula eletroquímica não está em equilíbrio, pois a diferença de potencial medida é 0,503 V, e não 0 V.

A equação de Nernst para a reação líquida da célula eletroquímica é

$$E = E_+ - E_- = (0,222 - 0,05916 \log[\text{Cl}^-]) - \left(0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

Quando substituímos os valores de todas grandezas conhecidas, descobrimos que a única incógnita é a $[\text{H}^+]$. Portanto, a diferença de potencial medida nos permite determinar a concentração de H^+ na meia-célula da esquerda:

$$0,503 = (0,222 - 0,05916 \log[0,10]) - \left(0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1,00}{[\text{H}^+]^2} \right) \\ \Rightarrow [\text{H}^+] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Questão Por que podemos admitir que as concentrações de ácido acético e de íon acetato são iguais às suas concentrações (formais) iniciais?

Em consequência, podemos determinar a constante de equilíbrio da reação ácido-base, que tende ao equilíbrio na meia-célula da esquerda:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{(0,0050)(1,8 \times 10^{-4})}{0,050} = 1,8 \times 10^{-5}$$

A célula eletroquímica descrita na Figura 13-9 pode ser considerada como uma *sonda* para a medida da concentração desconhecida de H^+ , na meia-célula da esquerda. Utilizando-se este tipo de célula, podemos determinar a constante de equilíbrio para a dissociação de qualquer ácido ou a hidrólise de qualquer base na meia-célula da esquerda.

Sugestões Úteis

Os problemas que encontraremos neste capítulo incluem alguns quebra-cabeças, que foram idealizados para abranger os conhecimentos de eletroquímica, equilíbrio químico, solubilidade, formação de complexos e química ácido-base. Eles requerem que você determine a constante de equilíbrio para uma reação que ocorre em apenas uma das meias-células. A reação de interesse não é a reação líquida da célula eletroquímica e nem é uma reação redox. Apresentamos agora uma abordagem adequada:

- Etapa 1** Escrevemos as duas meias-reações e seus potenciais-padrão. Se escolhermos uma meia-reação para a qual não podemos determinar E° , devemos procurar outra forma para escrevermos esta reação.
- Etapa 2** Escrevemos uma equação de Nernst para a reação líquida, substituindo todas as grandezas conhecidas. Se tudo estiver correto, teremos apenas uma incógnita na equação.
- Etapa 3** Determinamos a concentração desconhecida e utilizamos esse valor para fazer os cálculos do equilíbrio químico originalmente proposto.

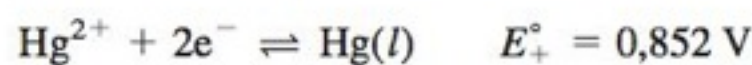
EXEMPLO Analisando uma Célula Eletroquímica Muito Complexa

A célula eletroquímica, na Figura 13-10, mede a constante de formação (K_f) do $\text{Hg}(\text{EDTA})^{2-}$. A solução no compartimento à direita contém 0,500 mmol de Hg^{2+} e 2,00 mmol de EDTA em um volume de 0,100 L, tamponado em pH 6,00. Se a diferença de potencial elétrico medida é +0,342 V, determine o valor de K_f para o $\text{Hg}(\text{EDTA})^{2-}$.

As meias-reações, a serem escritas, têm que conter espécies que aparecem em dois estados de oxidação diferentes na célula eletroquímica.

Solução

Etapa 1 A meia-célula da esquerda é o eletrodo-padrão de hidrogênio, para o qual temos $E_- = 0$. Na meia-célula da direita, o mercúrio é o elemento que tem dois estados de oxidação. Podemos então escrever a meia-reação



$$E_+ = 0,852 - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} \right)$$

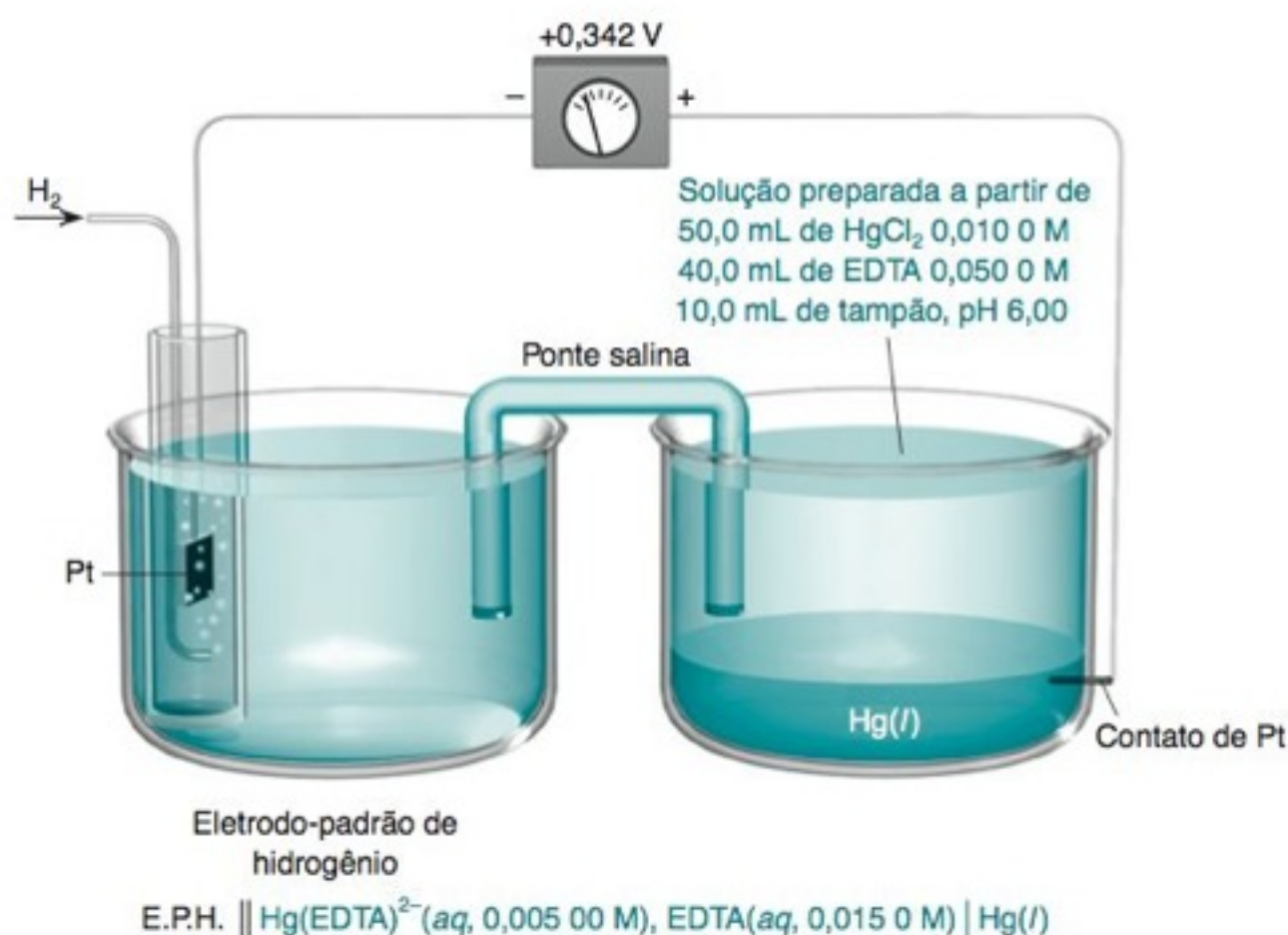
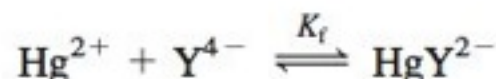


FIGURA 13-10 Uma célula galvânica, que pode ser utilizada para medir a constante de formação do $\text{Hg}(\text{EDTA})^{2-}$.

Na meia-célula da direita, a reação entre o Hg^{2+} e o EDTA é



Como esperamos que K_f seja muito grande, supomos que praticamente todo Hg^{2+} reagiu para formar HgY^{2-} . Logo, a concentração de HgY^{2-} é de 0,500 mmol/100 mL = 0,005 00 M. O EDTA restante, que não reagiu, tem uma concentração total de (2,00 – 0,50) mmol/100 mL = 0,015 0 M. Portanto, o compartimento da direita contém HgY^{2-} 0,005 00 M, EDTA 0,015 0 M e uma concentração pequena e desconhecida de Hg^{2+} .

A constante de formação para o HgY^{2-} pode ser escrita como

$$K_f = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}]\alpha_{\text{Y}^{4-}}[\text{EDTA}]}$$

Lembre-se de que $[\text{Y}^{4-}] = \alpha_{\text{Y}^{4-}}[\text{EDTA}]$.

onde $[\text{EDTA}]$ é a concentração formal de EDTA não ligado ao metal. Nessa célula eletroquímica, $[\text{EDTA}] = 0,015\ 0 \text{ M}$. A fração de EDTA na forma de Y^{4-} é $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ (Seção 11-2). Como sabemos que $[\text{HgY}^{2-}] = 0,005\ 00 \text{ M}$, tudo o que precisamos é determinar o valor de $[\text{Hg}^{2+}]$ para podermos calcular K_f .

Etapa 2 A equação de Nernst para a reação global da célula eletroquímica é

$$E = 0,342 = E_+ - E_- = \left[0,852 - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} \right) \right] - (0)$$

onde a única concentração desconhecida é $[\text{Hg}^{2+}]$.

Etapa 3 Podemos agora resolver a equação de Nernst determinando o valor de $[\text{Hg}^{2+}] = 5,7 \times 10^{-18} \text{ M}$. Com esse valor de $[\text{Hg}^{2+}]$ podemos calcular a constante de formação para o HgY^{2-} :

$$K_f = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}]\alpha_{\text{Y}^{4-}}[\text{EDTA}]} = \frac{(0,005\ 00)}{(5,7 \times 10^{-18})(1,8 \times 10^{-5})(0,015\ 0)} = 3 \times 10^{21}$$

O valor de $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ é extraído da Tabela 11-1.

A mistura de EDTA mais $\text{Hg}(\text{EDTA})^{2-}$ no catodo serve como um “tampão” de íons mercúrico, que fixa a concentração de Hg^{2+} no meio. Esta concentração, por sua vez, estabelece a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica.

Teste a Você Mesmo Determine K_f se a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica tivesse sido 0,300 V. (**Resposta:** 8×10^{22})

13-7 Os Bioquímicos Utilizam E°

Na respiração, as moléculas dos alimentos são oxidadas pelo O_2 para gerarem energia ou para produzirem metabólitos, que funcionam como intermediários químicos. Os potenciais-padrão de redução que temos utilizado até agora se aplicam a sistemas onde todas as atividades dos reagentes e produtos são unitárias. Se o H^+ está presente em uma reação, o valor de E° é válido quando o $\text{pH} = 0$ ($\mathcal{A}_{\text{H}^+} = 1$). *Sempre que a espécie H^+ aparece em uma reação redox, ou sempre quando os reagentes ou produtos são ácidos ou bases, os potenciais de redução dependem do valor do pH.*

Como o pH dentro de uma célula de origem vegetal ou animal está próximo de 7, os potenciais de redução válidos em pH 0 não são apropriados. Por exemplo, em pH 0, o ácido ascórbico (vitamina C) é um agente redutor mais poderoso que o ácido succínico. Entretanto, em pH 7, temos o contrário. O caráter redutor, importante para uma célula viva, é em pH 7 e não em pH 0.

O *potencial-padrão* para uma reação redox é definido para uma célula galvânica, onde todas as atividades são unitárias. O **potencial formal** é o potencial de redução que se aplica para um determinado conjunto *específico* de condições (incluindo pH, força iônica e concentração dos agentes complexantes). Os bioquímicos chamam o potencial formal, em pH 7, de E°' (leia-se “E zero linha”). A Tabela 13-2 apresenta os valores de E°' para diversos pares redox de interesse biológico.

O potencial formal em pH = 7 é representado por E°' .

TABELA 13-2 Potenciais de redução de interesse biológico

Reação	$E^\circ(\text{V})$	$E^\circ'(\text{V})$
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229	+0,815
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771	+0,771
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,535	+0,535
Citocromo <i>a</i> (Fe^{3+}) + $\text{e}^- \rightleftharpoons$ citocromo <i>a</i> (Fe^{2+})	+0,290	+0,290
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,695	+0,281
Citocromo <i>c</i> (Fe^{3+}) + $\text{e}^- \rightleftharpoons$ citocromo <i>c</i> (Fe^{2+})	—	+0,254
2,6-Diclorofenolindofenol + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ 2,6-diclorofenolindofenol reduzido	—	+0,22
Deidroascorbato + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ ascorbato + H_2O	+0,390	+0,058
Fumarato + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ succinato	+0,433	+0,031
Azul de metileno + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ produto de redução	+0,532	+0,011
Glioxilato + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ glicolato	—	-0,090
Oxaloacetato + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ malato	+0,330	-0,102
Piruvato + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ lactato	+0,224	-0,190
Riboflavina + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ riboflavina reduzida	—	-0,208
$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FADH}_2$	—	-0,219
(Glutationa-S) $_2$ + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ 2 glutationa-SH	—	-0,23
Safranina T + $2\text{e}^- \rightleftharpoons$ leucossafranina T	-0,235	-0,289
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ $2\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	—	-0,30
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NADH}$	-0,105	-0,320
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NADPH}$	—	-0,324
Cistina + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ 2 cisteína	—	-0,340
Acetoacetato + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ L-β-hidroxibutirato	—	-0,346
Xantina + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ hipoxantina + H_2O	—	-0,371
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000	-0,414
Gliconato + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$ glicose + H_2O	—	-0,44
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	—	-0,454
$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	—	-0,527

Relação entre E° e E°'

Considere a meia-reação



na qual A é uma espécie oxidada e B é uma espécie reduzida. Tanto A quanto B podem ser ácidos ou bases. A equação de Nernst para essa meia-reação é

$$E = E^\circ - \frac{0,059\,16}{n} \log \frac{[B]^b [H^+]^m}{[A]^a}$$

Para determinarmos E°' , devemos reescrever a equação de Nernst de modo que o termo logarítmico contenha somente as *concentrações formais* de A e B elevadas às potências a e b , respectivamente.

$$E = \underbrace{E^\circ + \text{outros termos}}_{\text{Toda esta parte é chamada de } E^\circ' \text{ quando o pH} = 7} - \frac{0,059\,16}{n} \log \frac{F_B^b}{F_A^a} \quad (13-26)$$

Toda esta parte é chamada de E°' quando o pH = 7

Se tivéssemos incluído os coeficientes de atividade eles também apareceriam na expressão de E°' .

Todos os termos contidos dentro da chave correspondem a E°' e são determinados em pH = 7.

Para convertermos $[A]$ ou $[B]$ em F_A ou F_B , utilizamos as equações de composição fracionária (Seção 9-5), que relacionam a concentração formal (ou seja, total) de *todas* as formas de um ácido, ou de uma base, com a sua concentração em uma *determinada* forma:

Sistema monoprótico: $[HA] = \alpha_{HA} F = \frac{[H^+]F}{[H^+] + K_a} \quad (13-27)$

Para um ácido monoprótico:

$$F = [HA] + [A^-]$$

$$[A^-] = \alpha_{A^-} F = \frac{K_a F}{[H^+] + K_a} \quad (13-28)$$

Para um ácido diprótico:

$$F = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

Sistema diprótico: $[H_2A] = \alpha_{H_2A} F = \frac{[H^+]^2 F}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad (13-29)$

$$[HA^-] = \alpha_{HA^-} F = \frac{K_1[H^+]F}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad (13-30)$$

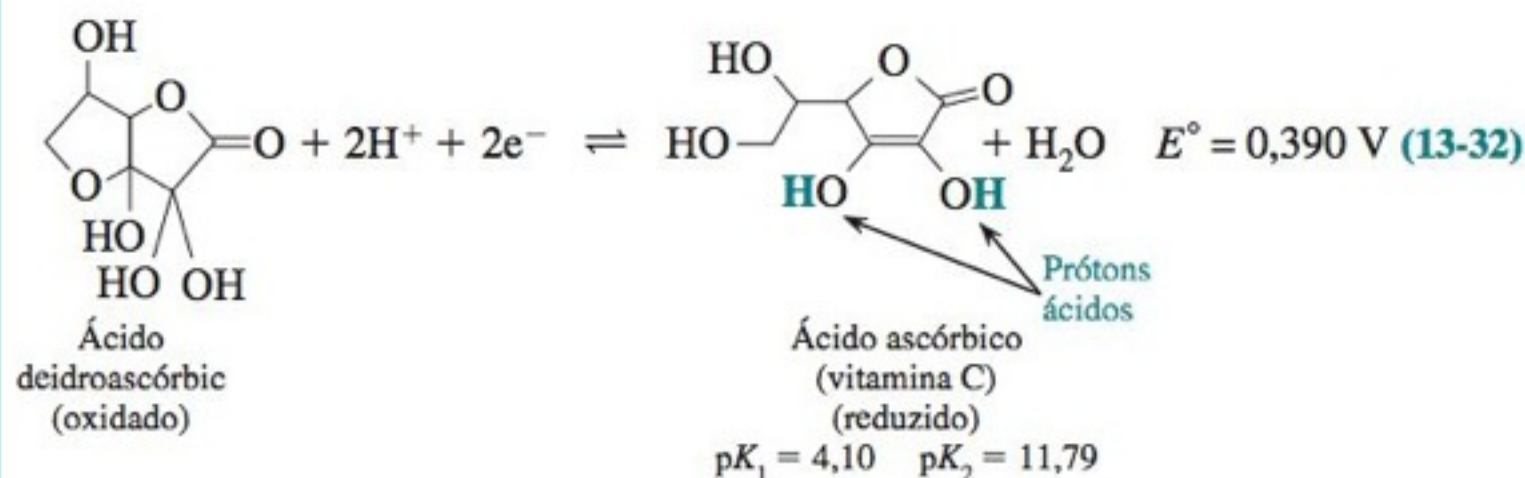
$$[A^{2-}] = \alpha_{A^{2-}} F = \frac{K_1K_2F}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad (13-31)$$

onde F é a concentração formal de HA ou de H_2A , K_a é a constante de dissociação do ácido HA, e K_1 e K_2 são as constantes de dissociação para o ácido H_2A .

Uma maneira de medir E°' é fazer uma meia-célula em que as concentrações formais das espécies oxidada e reduzida sejam iguais e o pH é ajustado para 7. Assim, o termo logarítmico na Equação 13-26 é zero e o potencial medido (contra o E.P.H.) é E°' .

EXEMPLO Cálculo do Potencial Formal

Determine E°' para a reação



Solução Representando o ácido deidroascórbico¹⁶ como D e o ácido ascórbico como H_2A , podemos reescrever a redução como

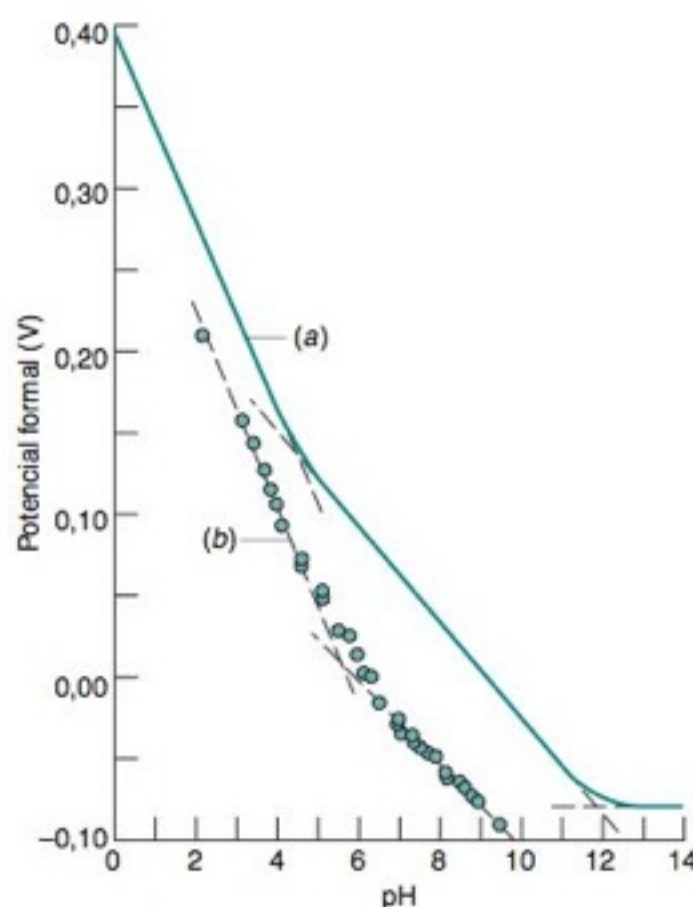


FIGURA 13-11 Potencial formal de redução do ácido ascórbico, mostrando sua dependência em relação ao valor do pH. (a) Gráfico da função que representa o potencial formal, de acordo com a Equação 13-34. (b) Potencial de redução experimental da meia-onda polarográfica do ácido ascórbico em um meio com força iônica = 0,2 M. O potencial de meia-onda, discutido no Capítulo 16, é quase o mesmo que o potencial formal. Em pH alto (> 12), o potencial de meia-onda não tende para um coeficiente angular 0, como prevê a Equação 13-34. Nestas condições ocorre uma reação de hidrólise do ácido ascórbico e o comportamento químico é mais complexo que o da Reação 13-32. [J. J. Ruiz, A. Aldaz e M. Dominguez, *Can. J. Chem.* 1977, 55, 2799; *ibid.* 1978, 56, 1533.]

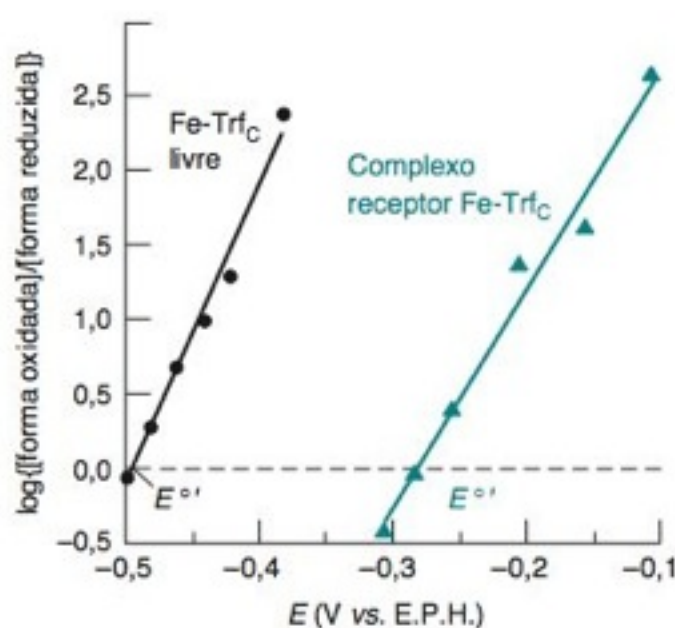
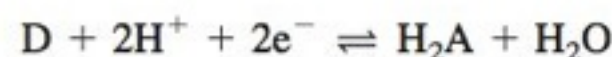


FIGURA 13-12 Medida espectroscópica do $\log\{[\text{Fe(III)Trf}_C]/[\text{Fe(II)Trf}_C]\}$ contra potencial elétrico em pH 5,8. [De S. Dhungana, C. H. Taboy, O. Zak, M. Larvie, A. L. Crumbliss e P. Aisen, "Redox Properties of Human Transferrin Bound to Its Receptor", *Biochemistry*, 2004, 43, 205.]



para a qual a equação de Nernst é

$$E = E^\circ - \frac{0,059\,16}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{D}][\text{H}^+]^2} \quad (13-33)$$

D não é um ácido ou uma base, logo a sua concentração formal é igual à sua concentração molar: $F_D = [\text{D}]$. Para o ácido diprótico H_2A , usamos a Equação 13-29 para expressar $[\text{H}_2\text{A}]$ em termos de $F_{\text{H}_2\text{A}}$:

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}^+]^2 F_{\text{H}_2\text{A}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2}$$

Substituindo esses valores na Equação 13-33 temos

$$E = E^\circ - \frac{0,059\,16}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2 F_{\text{H}_2\text{A}}}{F_D [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} \right)$$

que pode ser reescrita como

$$E = E^\circ - \frac{0,059\,16}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} - \frac{0,059\,16}{2} \log \frac{F_{\text{H}_2\text{A}}}{F_D} \quad (13-34)$$

Potencial formal (= E° se pH = 7)
= +0,062 V

Substituindo os valores de E° , K_1 e K_2 na Equação 13-34 e considerando $[\text{H}^+] = 10^{-7,00}$, encontramos $E^\circ = +0,062\text{ V}$.

Teste a Você Mesmo Calcule E° para a reação $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$. (**Resposta:** 0,815 V)

A curva a na Figura 13-11 mostra como o potencial formal, calculado para a Reação 13-32, depende do pH. O potencial diminui com o aumento do pH, até $\text{pH} \approx \text{p}K_2$. Acima de $\text{p}K_2$, A^{2-} é a forma predominante do ácido ascórbico, e não há prótons envolvidos na reação redox líquida. Portanto, o potencial torna-se independente do valor de pH.

Um exemplo biológico de E° é a redução do Fe(III) na proteína transferrina. Esta proteína possui dois sítios de ligação para Fe(III), um em cada metade da molécula representadas por C e N, em referência aos grupos terminais carboxil e amino da cadeia peptídica. A transferrina transporta Fe(III) através do sangue para as células que necessitam de ferro. As membranas dessas células possuem um receptor que se liga ao complexo Fe(III)-transferrina e o leva a um compartimento chamado endossoma, no qual ocorre bombeamento de H^+ para reduzir o pH até aproximadamente 5,8. O ferro é liberado da transferrina no endossoma e continua no interior da célula como Fe(II) preso a uma proteína intracelular transportadora de metais. O ciclo completo de absorção do complexo ferro-transferrina, liberação do metal e transferência de volta da transferrina para a corrente sanguínea dura de 1 a 2 minutos. O tempo necessário para a dissociação do Fe(III) da transferrina em pH 5,8 é de aproximadamente 6 minutos, que é excessivamente longo, comparado com a liberação que ocorre no endossoma. O potencial de redução do complexo Fe(III)-transferrina em pH 5,8 é $E^\circ = -0,52\text{ V}$, que é muito baixo para ser alcançado por redutores fisiológicos.

O mistério de como o Fe(III) é liberado da transferrina no endossoma foi solucionado pela medição do E° do complexo receptor-Fe(III)-transferrina em pH 5,8. Para simplificar a química envolvida, a transferrina foi clivada e somente a metade C-terminal da proteína (designada Trf_C) foi utilizada. A Figura 13-12 mostra as medidas de $\log\{[\text{Fe(III)Trf}_C]/[\text{Fe(II)Trf}_C]\}$ para a proteína livre e para o complexo receptor-proteína. Na Equação 13-26, $E = E^\circ$ quando o termo logarítmico é zero (isto é, quando $[\text{Fe(III)Trf}_C] = [\text{Fe(II)Trf}_C]$). A Figura 13-12 mostra que E° para o Fe(III)Trf_C é cerca de $-0,50\text{ V}$, mas para o complexo receptor- Fe(III)Trf_C é igual a $-0,29\text{ V}$. Os agentes redutores NADH e NADPH na Tabela 13-2 são fortes o suficiente para reduzir o Fe(III)Trf_C ligado ao seu receptor em pH 5,8, mas não são fortes o suficiente para reduzir o complexo Fe(III)-transferrina livre.

Termos Importantes

agente oxidante	diagrama de Latimer	ohm	potenciômetro
agente redutor	E°	oxidação	quociente reacional
ampère	eletrodo	oxidante	reação redox
anodo	eletrodo-padrão de hidrogênio	ponte salina	redução
catodo	eletroquímica	potência	redutor
célula galvânica	equação de Nernst	potencial elétrico	resistência
constante de Faraday	joule	potencial formal	volt
corrente	lei de Ohm	potencial-padrão de	watt
coulomb	meia-reação	redução	

Resumo

O trabalho realizado quando uma carga de q coulombs se desloca através de uma diferença de potencial de E volts é dado por $\text{trabalho} = E \cdot q$. O trabalho máximo que pode ser realizado sobre as vizinhanças por uma reação química espontânea está relacionado à variação de energia livre da reação: $\text{trabalho} = -\Delta G$. Se a reação química produz uma diferença de potencial elétrico E , a relação entre a energia livre e a diferença de potencial é $\Delta G = -nFE$. A lei de Ohm ($I = E/R$) descreve, em um circuito elétrico, a relação entre corrente, potencial elétrico e resistência. Ela pode ser combinada com as definições de trabalho e potência ($P = \text{trabalho/segundo}$), resultando em $P = E \cdot I = I^2 R$.

Uma célula galvânica utiliza uma reação redox espontânea para gerar eletricidade. O eletrodo onde ocorre oxidação é o anodo e o eletrodo onde ocorre redução é o catodo. As duas meias-células são geralmente separadas por uma ponte salina que permite a migração dos íons de um lado para o outro mantendo a neutralidade de cargas, mas evitando também a mistura dos reagentes de cada uma das meias-células. O potencial-padrão de redução de uma meia-reação é medido em relação à meia-reação do eletrodo-padrão de hidrogênio. O termo “padrão” significa que as atividades dos reagentes e produtos são unitárias. Se diversas meias-reações são adicionadas, resultando em uma outra meia-reação, o potencial-padrão da meia-reação resultante pode ser determinado escrevendo-se a energia livre da meia-reação resultante como a soma das energias livres das meias-reações que foram adicionadas.

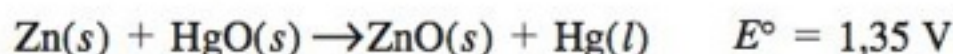
O potencial elétrico, associado a uma reação global é a diferença entre os potenciais das duas meias-reações: $E = E_+ - E_-$, onde E_+ é o potencial da meia-célula conectada ao terminal positivo do potenciômetro e E_- é o potencial da meia-célula conectada ao terminal negativo. O potencial de cada meia-reação é dado pela equação de Nernst $E = E^\circ - (0,05916/n) \log Q$ (a 25°C), onde cada meia-reação é escrita como uma redução e Q é o quociente reacional. O quociente reacional possui a mesma forma de uma constante de equilíbrio, mas é calculado com as concentrações existentes no momento de interesse. Os elétrons circulam pelo circuito do eletrodo com potencial mais negativo para o eletrodo como potencial mais positivo.

O equilíbrio de sistemas complexos pode ser estudado fazendo-se com que esses sistemas sejam parte de uma célula eletroquímica. Se medirmos o potencial e soubermos os valores das concentrações (atividades) de todos os reagentes e produtos, com exceção de uma das concentrações, podemos, através da equação de Nernst, calcular o valor da concentração desconhecida. A célula eletroquímica funciona como uma sonda para a espécie cuja concentração é desconhecida.

Os bioquímicos utilizam o potencial formal de uma meia-reação em pH 7 (E°'), no lugar do potencial-padrão (E°) válido apenas em pH 0. E°' é determinado escrevendo-se a equação de Nernst para a meia-reação desejada agrupando-se todos os termos, exceto o logaritmo que contém as concentrações formais dos reagentes e produtos. O cálculo dos valores dos termos agrupados, em pH 7, corresponde ao valor de E°' .

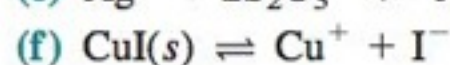
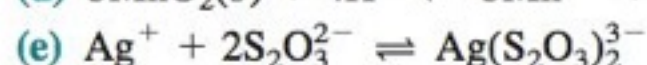
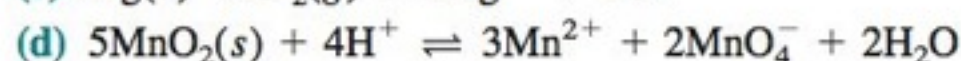
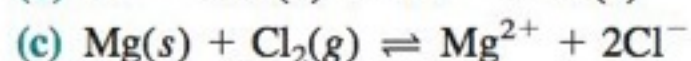
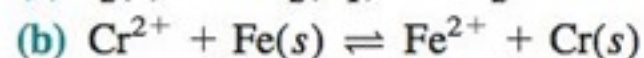
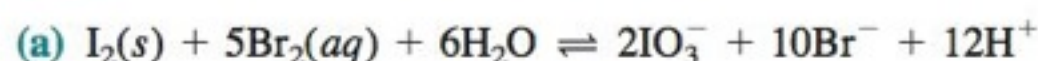
Exercícios

13-A. No passado, células eletroquímicas de mercúrio, possuindo a reação vista a seguir, foram utilizadas como fonte de energia em marcapassos cardíacos:

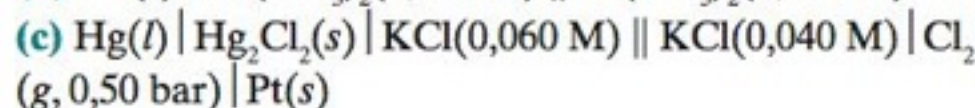
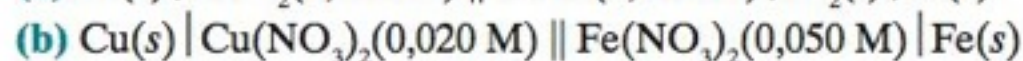
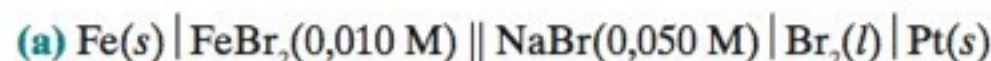


Qual a diferença de potencial da célula? Se a potência necessária para operar o marcapasso é de 0,010 0 W, quantos quilogramas de HgO (MF 216,59) serão consumidos em 365 dias? Quantas libras de HgO isso representa? (1 libra = 453,6 g)

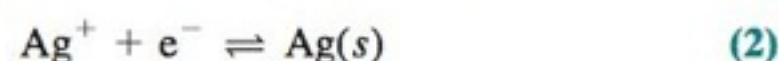
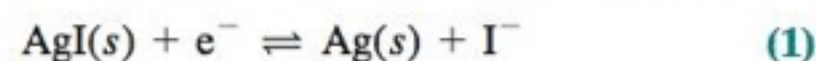
13-B. Calcule E° e K para cada uma das seguintes reações:



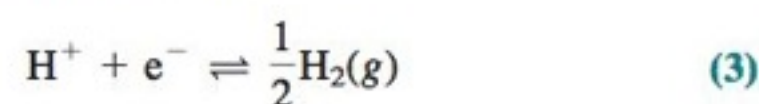
13-C. Calcule a diferença de potencial elétrico de cada uma das células eletroquímicas vistas a seguir. Baseado no conceito do diagrama da Figura 13-8, indique o sentido do fluxo dos elétrons.

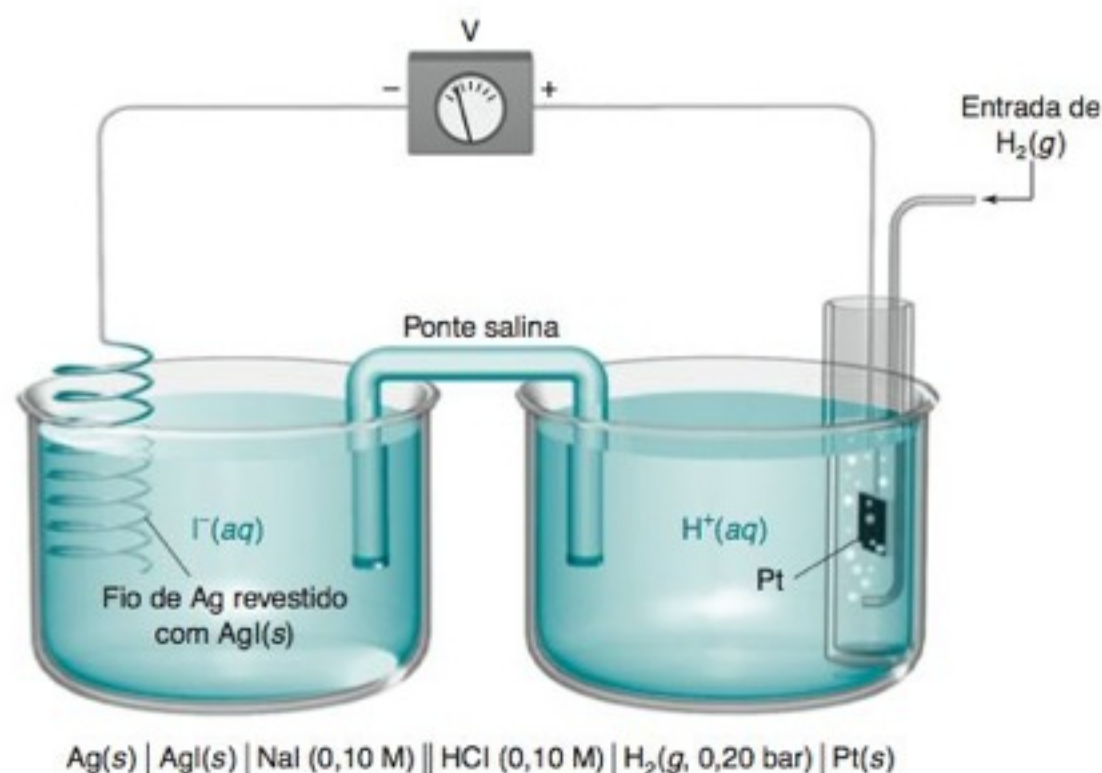


13-D. A meia-reação da esquerda na célula eletroquímica mostrada a seguir pode ser escrita de *duas* maneiras diferentes:



A reação da meia-célula à direita é



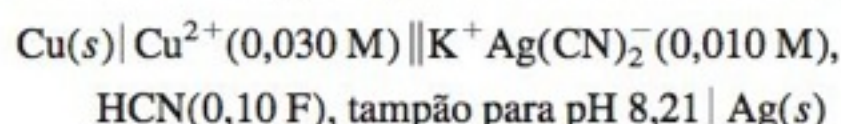


(a) Utilizando as Reações 2 e 3, calcule E° e escreva a equação de Nernst para a célula.

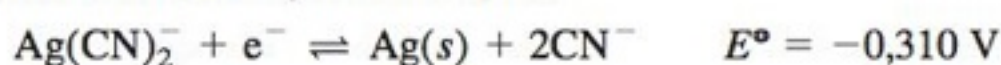
(b) Utilize o valor de K_{ps} do AgI para calcular $[Ag^+]$ e determine a diferença de potencial elétrico da célula. Baseado no conceito do diagrama da Figura 13-8, qual será o sentido do fluxo dos elétrons?

(c) Suponha agora que você queira descrever a célula com as Reações 1 e 3. Sabemos que a diferença de potencial elétrico da célula (E , e não E°) tem que ser a mesma, independentemente da descrição que utilizamos. Escreva a equação de Nernst para as Reações 1 e 3 e utilize-a para encontrar E° na Reação 1. Compare sua resposta com o valor dado no Apêndice H.

13-E. Calcule a diferença de potencial da célula eletroquímica

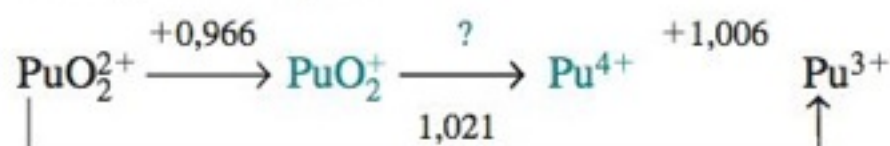


considerando as seguintes reações:



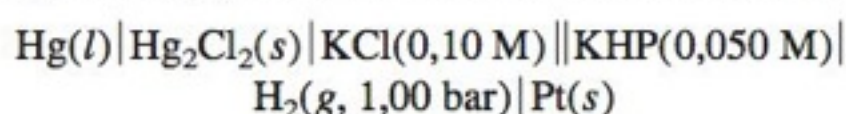
Baseado no conceito do diagrama da Figura 13-8, qual o sentido do fluxo dos elétrons?

13-F. (a) Escreva a equação balanceada para a reação $PuO_2^+ \rightarrow Pu^{4+}$ e calcule E° para a reação.

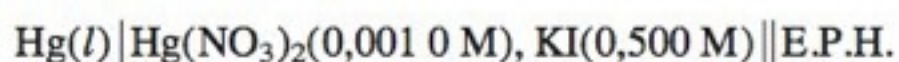


(b) Faça a previsão se uma mistura equimolar de PuO_2^+ e PuO_2^{2+} é capaz de oxidar H_2O a O_2 , em pH = 2,00 e $P_{O_2} = 0,20$ bar. O O_2 será liberado em pH 7,00?

13-G. Calcule a diferença de potencial da célula eletroquímica vista a seguir, onde KHP é o hidrogenoftalato de potássio, o sal monopotássico do ácido ftálico. Baseado no conceito do diagrama da Figura 13-8, qual o sentido do fluxo dos elétrons?



13-H. A célula eletroquímica vista a seguir apresenta uma diferença de potencial de 0,083 V:

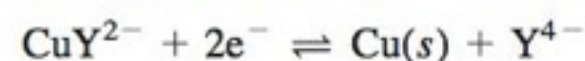


A partir desse valor de diferença de potencial elétrico, calcule a constante de equilíbrio para a reação

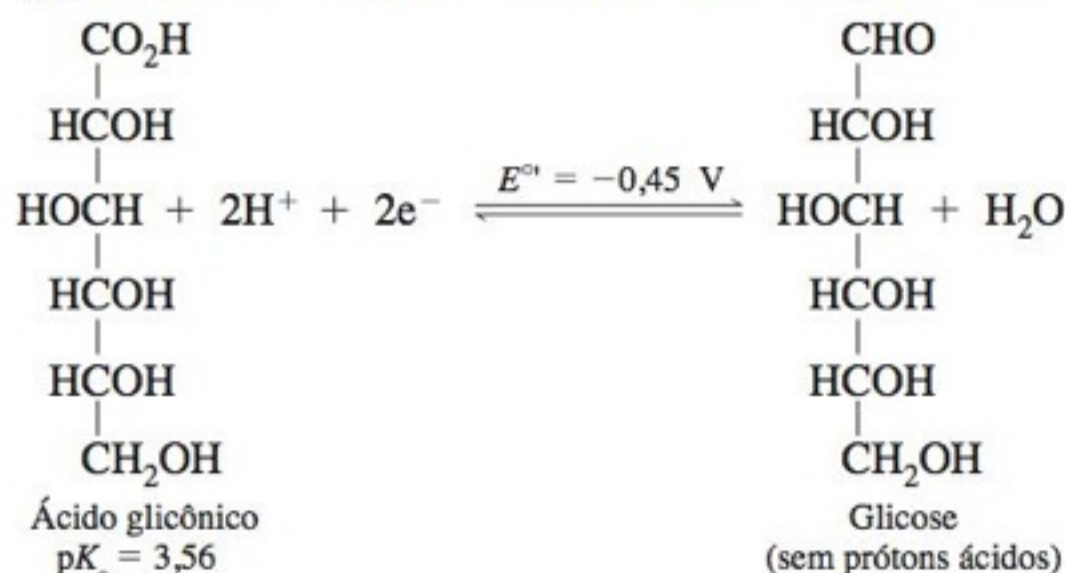


Em KI 0,5M, praticamente todo o mercúrio presente em solução está sob a forma de HgI_4^{2-} .

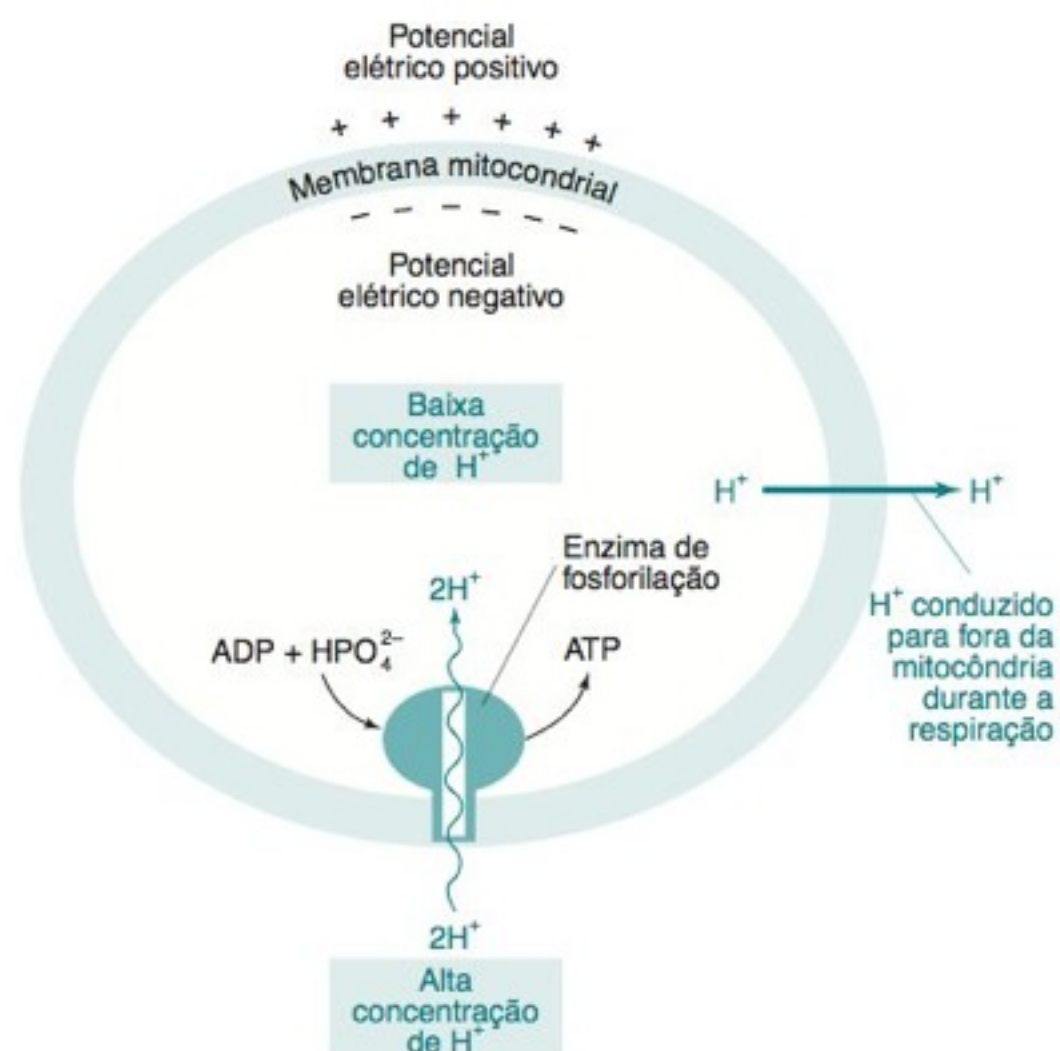
13-I. A constante de formação do $Cu(EDTA)^{2-}$ é $6,3 \times 10^{18}$, e o valor de E° é +0,339 V para a reação $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$. A partir dessa informação, calcule E° para a reação



13-J. Com base na reação vista seguir, estabeleça que composto, $H_2(g)$ ou glicose, é o agente redutor mais forte em pH = 0,00.



13-K. As células vivas convertem a energia proveniente da luz solar, ou da combustão de alimentos, em moléculas de ATP (trifosfato de adenosina), ricas em energia. Para a síntese de ATP, $\Delta G = +34,5$ kJ/mol. Essa energia está disponível para a célula quando o ATP é hidrolisado à ADP (difosfato de adenosina). Nos animais, o ATP é sintetizado quando prótons passam através de uma enzima complexa presente na membrana mitocondrial.¹⁷ Dois fatores são importantes para o movimento dos prótons, através dessa enzima, para dentro da mitocôndria (veja a figura a seguir). (1) A concentração de H^+ é maior fora da mitocôndria que dentro dela, pois os prótons são bombeados para fora da mitocôndria pelas enzimas envolvidas na oxidação das moléculas de alimentos. (2) O interior da mitocôndria é carregado negativamente em relação ao exterior.



(a) A síntese de uma molécula de ATP requer que dois prótons passem através da enzima de fosforilação. A variação de energia livre quando uma molécula passa de uma região de alta atividade para uma região de baixa atividade é dada por

$$\Delta G = -RT \ln \frac{\mathcal{A}_{\text{alta}}}{\mathcal{A}_{\text{baixa}}}$$

De quanto deve ser a diferença de pH (a 298 K) se a passagem dos dois prótons pela membrana fornece energia suficiente para sintetizar uma molécula de ATP?

(b) Diferenças de pH dessa ordem não foram observadas em mitocôndrias. Qual é a diferença de potencial elétrico entre o interior e o exterior necessária para o movimento de dois prótons, de modo a fornecer a energia necessária para a síntese do ATP? Ao responder a esta pergunta, despreze qualquer contribuição da diferença de pH.

(c) Supõe-se que a energia para a síntese do ATP é fornecida pela diferença *tanto* de pH *quanto* de potencial elétrico. Se a diferença de pH é de 1,00 unidade, qual é o valor da diferença de potencial elétrico?

Problemas

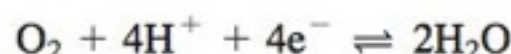
Conceitos Básicos

13-1. Explique a diferença entre carga elétrica (q , coulombs), corrente elétrica (I , ampères) e potencial elétrico (E , Volts).

13-2. (a) Quantos elétrons existem em um coulomb?

(b) Quantos coulombs existem em um mol de carga?

13-3. A taxa basal de consumo de O_2 , para uma pessoa de 70 kg, é de cerca de 16 mol de O_2 por dia. Esse O_2 oxida o alimento e é reduzido a H_2O , fornecendo energia para o organismo:



(a) Essa velocidade de respiração corresponde a que corrente (em ampères = C/s)? (A corrente elétrica, nesse caso, é definida pelo fluxo de elétrons do alimento para o O_2 .)

(b) Compare sua resposta na parte (a) com a corrente consumida por um refrigerador, utilizando $5,00 \times 10^2$ W a 115 V. Lembre-se de que potência (em watts) = trabalho/s = $E \cdot I$.

(c) Se os elétrons, ao migrarem da nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH) para o O_2 , experimentam uma queda de potencial de 1,1 V, qual é a potência de saída (em watts) produzida pelo ser humano?

13-4. Uma bateria de 6,00 V é conectada a um resistor de 2,00 k Ω .

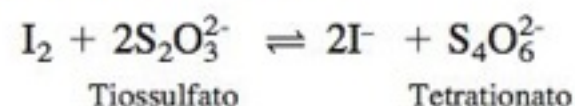
(a) Quantos elétrons por segundo circulam através do circuito?

(b) Quantos joules de calor são produzidos por cada elétron?

(c) Se o circuito opera por 30,0 min, qual o número de mols de elétrons que terão circulado através do resistor?

(d) Que potencial elétrico a bateria precisaria ter para a potência produzida ser de $1,00 \times 10^2$ W?

13-5. Para a seguinte reação redox



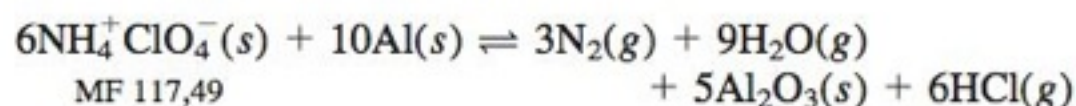
(a) Identifique o agente oxidante no lado esquerdo da reação e escreva a meia-reação de oxidação correspondente, balanceada.

(b) Identifique o agente redutor do lado esquerdo da reação e escreva a meia-reação de redução balanceada.

(c) Quantos coulombs de carga passam do agente redutor para o oxidante quando 1,00 g de tiosulfato reage?

(d) Se a velocidade da reação é de 1,00 g de tiosulfato consumido por minuto, que corrente (em ampères) flui do agente redutor para o oxidante?

13-6. Os motores de propulsão dos ônibus espaciais obtêm sua potência a partir de reagentes sólidos:



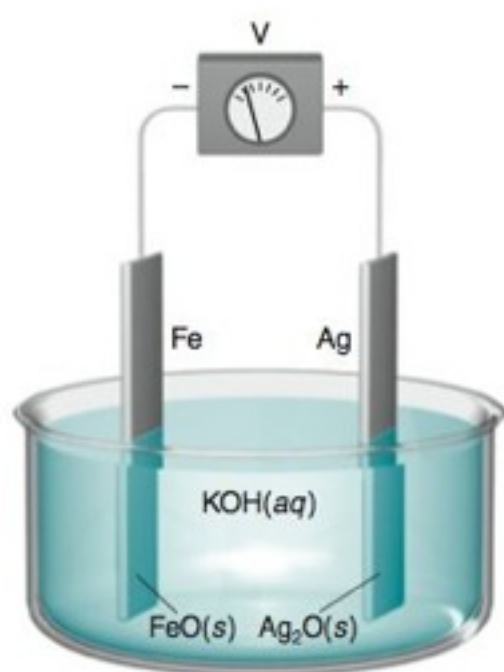
(a) Determine os números de oxidação dos elementos N, Cl e Al nos reagentes e nos produtos. Que reagentes se comportam como agentes redutores e quais atuam como oxidantes?

(b) O calor de reação é $-9\,334$ kJ para cada 10 mol de Al consumido. Represente esse valor como o calor liberado por grama do total de reagentes.

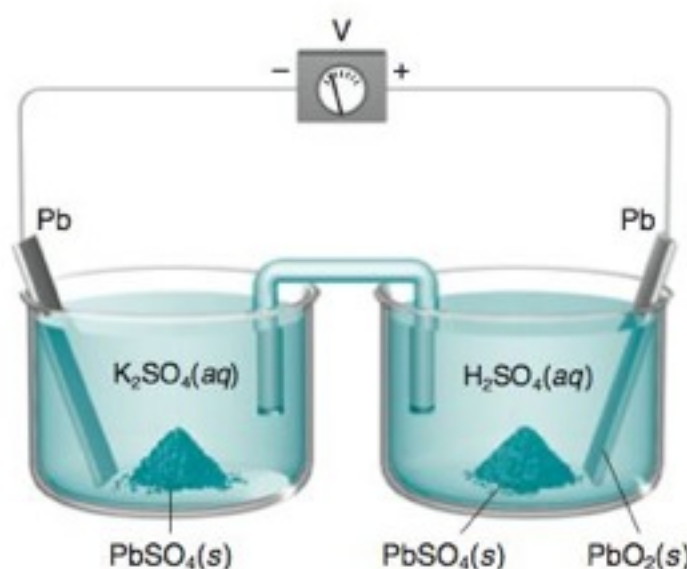
Células Galvânicas

13-7. Explique como uma célula galvânica utiliza uma reação química espontânea para gerar eletricidade.

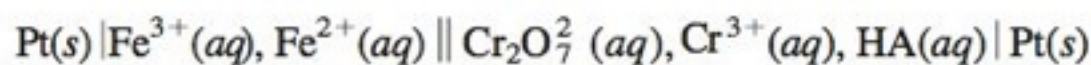
13-8. Descreva cada célula eletroquímica na figura a seguir, usando a notação de barras e escreva duas reações de redução para cada célula da figura.



Células galvânicas para o Problema 13-8



13-9. Faça um esquema da célula eletroquímica a seguir e escreva as meias-reações de redução para cada eletrodo.



13-10. Considere a seguinte bateria recarregável:



(a) Escreva as meias-reações de redução para cada eletrodo. A partir de qual eletrodo os elétrons circularão para o circuito se os potenciais dos eletrodos não forem muito diferentes dos seus respectivos valores de E° ?

(b) Se a bateria fornece uma corrente constante de $1,00 \times 10^3 \text{ A}$ por 1,00 h, quantos quilogramas de Cl_2 serão consumidos?

13-11. Bateria de íon lítio.

(a) Fórmulas ideais para os eletrodos da bateria de íon lítio descritas na abertura deste capítulo são C_6Li (MF 79,01) e LiCoO_2 (MF 97,87). Quando a bateria está em funcionamento C_6Li é consumido e LiCoO_2 é formado. Escreva uma meia-reação para cada eletrodo, admitindo que $x = 1$ na reação $\text{C}_6\text{Li} + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{Li}_{1-x} + \text{LiCoO}_2$. (Na verdade, $x \neq 1$ nas células reais.) Qual é o anodo e qual é o catodo?

(b) A capacidade de carga de um eletrodo em uma bateria é expressa em $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, que é o número de miliampères liberados por 1 g de material por 1 hora. Quantos coulombs correspondem a $1 \text{ mA} \cdot \text{h}$?

(c) Mostre que a capacidade teórica da bateria é $274 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ de LiCoO_2 .

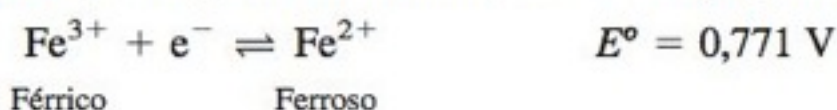
(d) Uma bateria de íon lítio pode liberar $140 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ de LiCoO_2 . Que fração de Li na fórmula LiCoO_2 está disponível?

(e) A energia armazenada por uma bateria por unidade de massa do material do eletrodo é expressa como $\text{W} \cdot \text{h/g}$. Uma bateria íon lítio libera $140 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ de LiCoO_2 em 3,7 V. Expresse o armazenamento de energia como $\text{W} \cdot \text{h/g}$ de LiCoO_2 .

Potenciais-Padrão

13-12. Qual será o agente oxidante mais forte nas condições-padrão (isto é, todas as atividades = 1): HNO_2 , Se, UO_2^{2+} , Cl_2 , H_2SO_3 ou MnO_2 ?

13-13. (a) Em presença do íon cianeto, o E° do Fe(III) diminui:



Qual íon, Fe(III) ou Fe(II), é mais estabilizado pela complexação com CN^- ?

(b) Utilizando dados do Apêndice H, responda a mesma pergunta anterior se o ligante for a fenantrolina, em vez de cianeto.



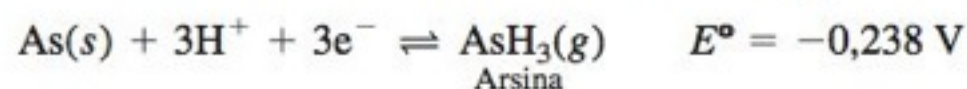
Equação de Nernst

13-14. Qual é a diferença entre E e E° para uma reação redox? Qual deles se torna 0 quando a célula eletroquímica atinge o equilíbrio?

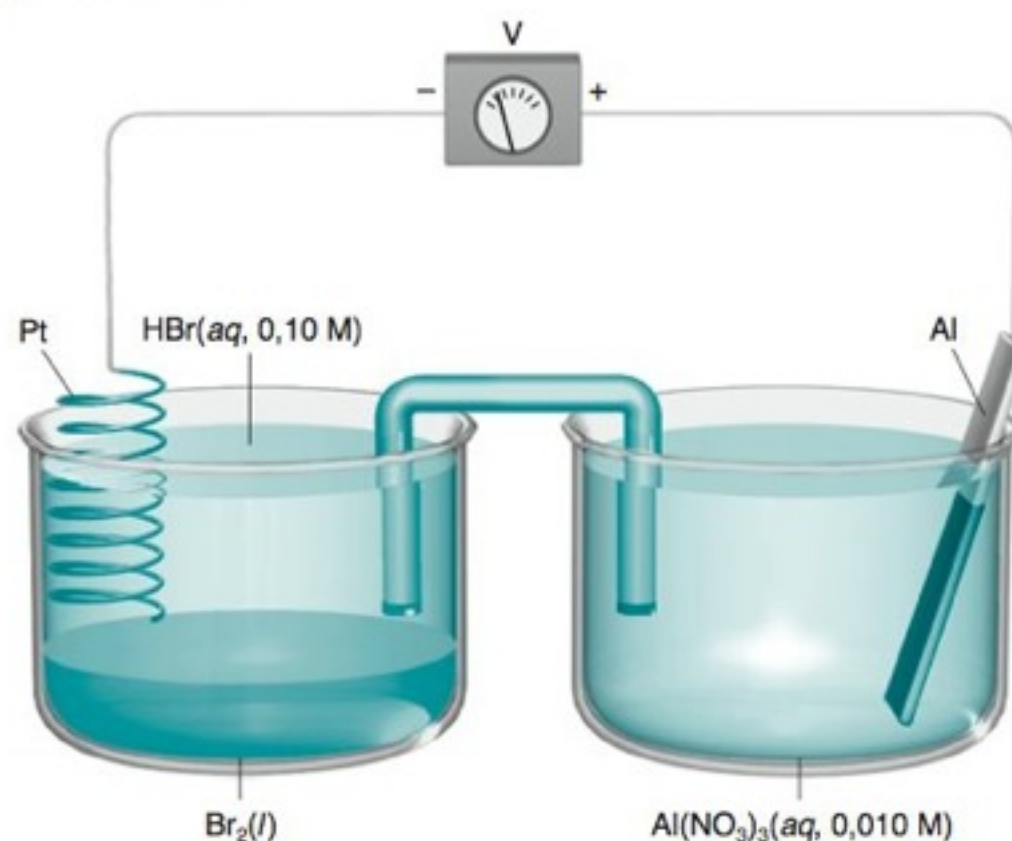
13-15. (a) Use a equação de Nernst para escrever a reação química espontânea que ocorre na célula eletroquímica da Demonstração 13-1.

(b) Se você utilizar seus dedos como uma ponte salina na Demonstração 13-1, seu corpo absorverá Cu^{2+} ou Zn^{2+} ?

13-16. Escreva a equação de Nernst para a meia-reação vista a seguir e determine E quando o pH é igual a 3,00 e $P_{\text{AsH}_3} = 1,0 \text{ mbar}$.



13-17. (a) Escreva a seguinte célula eletroquímica usando a notação de barras:



(b) Calcule o potencial de cada meia-célula e o potencial da célula eletroquímica, E . Em qual sentido os elétrons circularão pelo circuito? Escreva a reação espontânea global da célula eletroquímica.

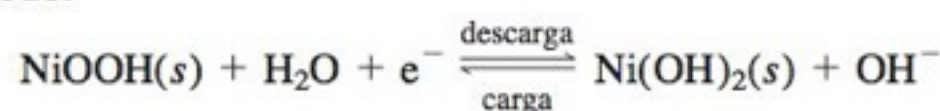
(c) A meia-célula da esquerda foi carregada com 14,3 mL de $\text{Br}_2(l)$ (massa específica = 3,12 g/mL). O eletrodo de alumínio contém 12,0 g de Al. Qual elemento, Br_2 ou Al, é o reagente limitante? (Ou seja, qual o primeiro reagente será totalmente consumido?)

(d) Se a célula eletroquímica de algum modo opera em condições sob as quais produz uma diferença de potencial elétrico constante de 1,50 V, quanto trabalho elétrico terá sido realizado quando 0,231 mL de $\text{Br}_2(l)$ forem consumidos?

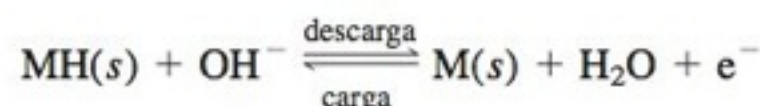
(e) Se o potenciômetro é trocado por um resistor de 1,20 kΩ, e se o calor dissipado pelo resistor é $1,00 \times 10^{-4} \text{ J/s}$, com que velocidade (gramas por segundo) o Al(s) se dissolve? (Nesta questão a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica não é 1,50 V.)

13-18. Uma bateria recarregável, de níquel-hidreto metálico, para computadores pessoais portáteis, tem seu funcionamento baseado nas seguintes reações:

Catodo:



Anodo:



O material usado no anodo, MH, é um hidreto metálico cujo metal pode ser um elemento de transição ou uma liga metálica contendo terras raras. Explique porque a diferença de potencial

elétrico nessa célula eletroquímica permanece praticamente constante durante todo o seu ciclo de descarga.

13-19. Suponha que as concentrações de NaF e de KCl sejam cada uma de 0,10 M na célula eletroquímica

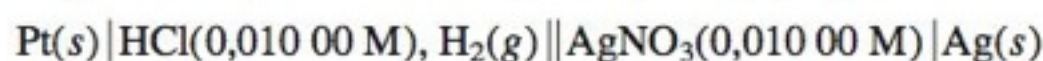


(a) Utilizando as meias-reações $2\text{AgCl}(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s) + 2\text{Cl}^-$ e $\text{PbF}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + 2\text{F}^-$ calcule a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica.

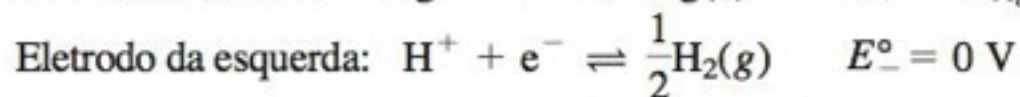
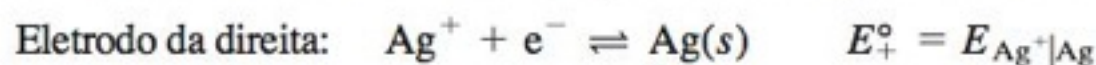
(b) Baseado no conceito do diagrama da Figura 13-8, qual é a direção do fluxo de elétrons?

(c) Calcule novamente o potencial elétrico da célula eletroquímica utilizando as reações $2\text{Ag}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s)$ e $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s)$. Para essa parte do problema você necessitará conhecer os produtos de solubilidade do PbF_2 e do AgCl .

13-20. A seguinte célula eletroquímica foi construída para medir o potencial-padrão de redução do par $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$.



A temperatura era de 25°C (a condição-padrão) e a pressão atmosférica era de 751,0 Torr. Como a pressão de vapor da água é de 23,8 Torr a 25°C, P_{H_2} na célula eletroquímica era de 751,0 – 23,8 = 727,2 Torr. A equação de Nernst para a célula eletroquímica, incluindo os coeficientes de atividade, é obtida da seguinte maneira.



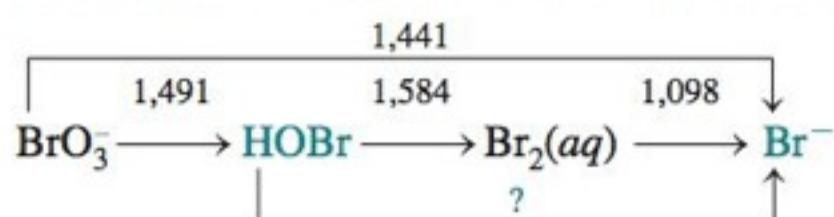
$$E_+ = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ - 0,059\ 16 \log \left(\frac{1}{[\text{Ag}^+]\gamma_{\text{Ag}^+}} \right)$$

$$E_- = 0 - 0,059\ 16 \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}} \right)$$

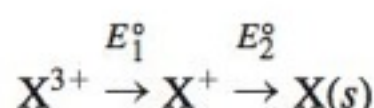
$$E = E_+ - E_- = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ - 0,059\ 16 \log \left(\frac{[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}[\text{Ag}^+]\gamma_{\text{Ag}^+}} \right)$$

Sabendo que a diferença de potencial elétrico medida na célula eletroquímica foi de +0,7983 V e utilizando os coeficientes de atividades da Tabela 8-1, calcule $E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ$. Certifique-se de que o valor de P_{H_2} está expresso, no quociente reacional, em bar.

13-21. Escreva uma equação química balanceada (em solução ácida) para a reação representada pelo ponto de interrogação na seta inferior do diagrama visto a seguir.¹⁸ Calcule E° para a reação.



13-22. Qual deve ser a relação entre E_1° e E_2° se a espécie X^+ se desproporciona espontaneamente, nas condições-padrão, em X^{3+} e $\text{X}(s)$? Escreva uma equação balanceada para o desproporcionamento.

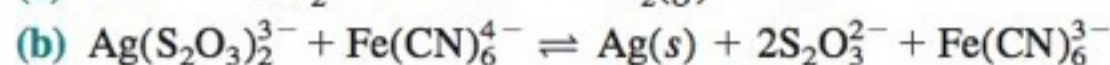
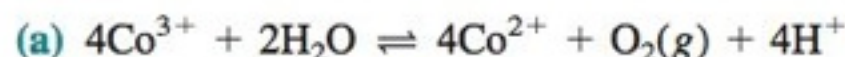


13-23. Incluindo as atividades, calcule a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica $\text{Ni}(s) | \text{NiSO}_4(0,002\ 0\ \text{M}) || \text{CuCl}_2(0,003\ 0\ \text{M}) | \text{Cu}(s)$. Admita que os sais estejam completamente dissociados (ou seja, a formação de pares iônicos pode ser desprezada). Baseado no conceito do diagrama da Figura 13-8, indique o sentido do fluxo dos elétrons.

Relação entre E° e a Constante de Equilíbrio

13-24. A variação de energia livre para a reação $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$, é $\Delta G^\circ = -257\ \text{kJ}$ por mol de CO , a 298 K. Determine E° e a constante de equilíbrio para a reação.

13-25. Calcule E° , ΔG° e K para cada uma das seguintes reações.



13-26. Uma solução contém 0,100 M de Ce^{3+} ; $1,00 \times 10^{-4}\ \text{M}$ de Ce^{4+} ; $1,00 \times 10^{-4}\ \text{M}$ de Mn^{2+} ; 0,100 M de MnO_4^- e 1,00 M de HClO_4 .

(a) Escreva uma reação global, balanceada, que pode ocorrer entre as espécies nessa solução.

(b) Calcule ΔG° e K para essa reação.

(c) Calcule E para as condições descritas.

(d) Calcule ΔG para as condições descritas.

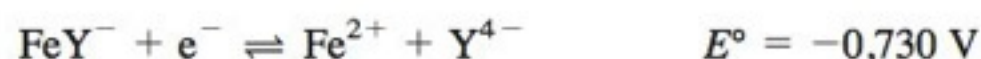
(e) Em que valor de pH as concentrações de Ce^{4+} , Ce^{3+} , Mn^{2+} e MnO_4^- estarão em equilíbrio, a 298 K?

13-27. Para a célula eletroquímica $\text{Pt}(s) | \text{VO}^{2+}(0,116\ \text{M}), \text{V}^{3+}(0,116\ \text{M}), \text{H}^+(1,57\ \text{M}) || \text{Sn}^{2+}(0,031\ 8\ \text{M}), \text{Sn}^{4+}(0,031\ 8\ \text{M}) | \text{Pt}(s)$, E (e não E°) = -0,289 V. Escreva a reação global da célula eletroquímica e calcule a sua constante de equilíbrio. Não use os valores de E° do Apêndice H para responder a esta questão.

13-28. Calcule o potencial-padrão para a meia-reação $\text{Pd}(\text{OH})_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}(s) + 2\text{OH}^-$ sabendo que o K_{ps} para o $\text{Pd}(\text{OH})_2$ é 3×10^{-28} e que $E^\circ = 0,915\ \text{V}$ para a reação $\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}(s)$.

13-29. A partir dos potenciais-padrão de redução do $\text{Br}_2(aq)$ e $\text{Br}_2(l)$ no Apêndice H, calcule a solubilidade do Br_2 em água a 25°C. Expresse a sua resposta em g/L.

13-30. Dadas as informações vistas a seguir, calcule o potencial-padrão para a reação $\text{FeY}^- + e^- \rightleftharpoons \text{FeY}^{2-}$, onde Y é EDTA.

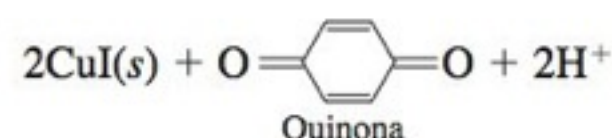
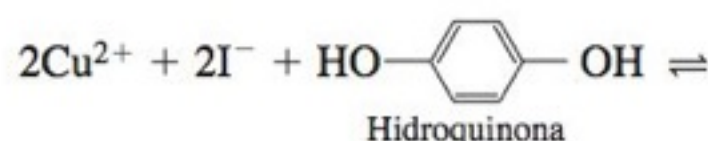


13-31. Para variações moderadas de temperatura em torno de 25°C, a variação de E° , para uma meia-reação, pode ser escrita como

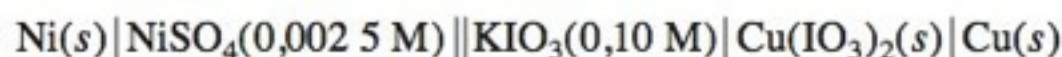
$$E^\circ(T) = E^\circ + \left(\frac{dE^\circ}{dT} \right) \Delta T$$

onde $E^\circ(T)$ é o potencial-padrão de redução na temperatura T (°C) e ΔT é $(T - 25)$. Para a reação $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(s)$, $dE^\circ/dT = 0,533\ \text{mV/K}$, para valores próximos a 25°C. Determine E° para esta meia-reação a 50°C.

13-32. Este problema é ligeiramente mais complicado. Calcule E° , ΔG° e K para a reação



13-40. Não ignore os coeficientes de atividade neste problema. Se a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica, vista a seguir, é 0,512 V, determine o valor de K_{ps} para o $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$. Ignore a formação de pares iônicos.



Os Bioquímicos Usam E°

13-41. Explique o que é E° e por que ele é preferido em bioquímica, no lugar de E° .

13-42. Neste problema iremos determinar o valor de E° para a reação $\text{C}_2\text{H}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(g)$.

(a) Escreva a equação de Nernst para a meia-reação, utilizando valores de E° do Apêndice H.

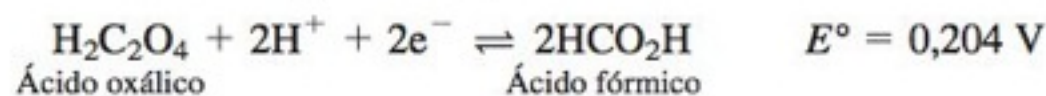
(b) Reescreva a equação de Nernst na forma

$$E = E^\circ + \text{outros termos} - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{P_{\text{C}_2\text{H}_2}} \right)$$

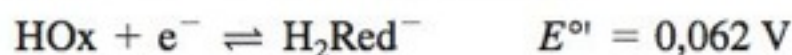
(c) Se a grandeza ($E^\circ + \text{outros termos}$) é E° , determine o valor de E° para $\text{pH} = 7,00$.

13-43. Determine E° para a meia-reação $(\text{CN})_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{HCN}(aq)$.

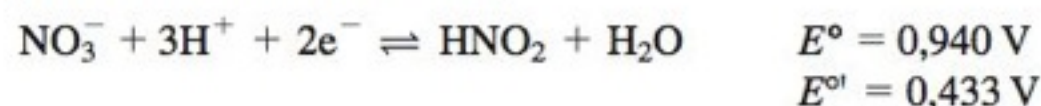
13-44. Calcule E° para a reação



13-45. Considere que HOx é um ácido monoprótico com $K_a = 1,4 \times 10^{-5}$ e H_2Red^- é um ácido diprótico com $K_1 = 3,6 \times 10^{-4}$ e $K_2 = 8,1 \times 10^{-8}$. Determine E° para a reação



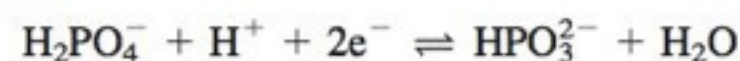
13-46. A partir da informação dada a seguir, calcule o valor de K_a para o ácido nitroso, HNO_2 .



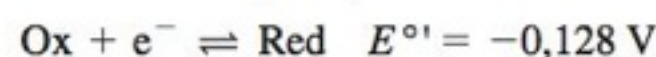
13-47. Usando a reação



e as constantes de dissociação ácida do Apêndice G, calcule E° para a reação



13-48. Este problema requer conhecimentos sobre a lei de Beer, descrita no Capítulo 17. A forma oxidada (Ox) de uma flavoproteína, que funciona como um agente redutor unieletrônico, apresenta uma absorvidade molar (ϵ) de $1,12 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 457 nm em $\text{pH} = 7,00$. Para a forma reduzida (Red), $\epsilon = 3,82 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 457 nm em $\text{pH} 7,00$.



O substrato (S) é a molécula que foi reduzida pela proteína.



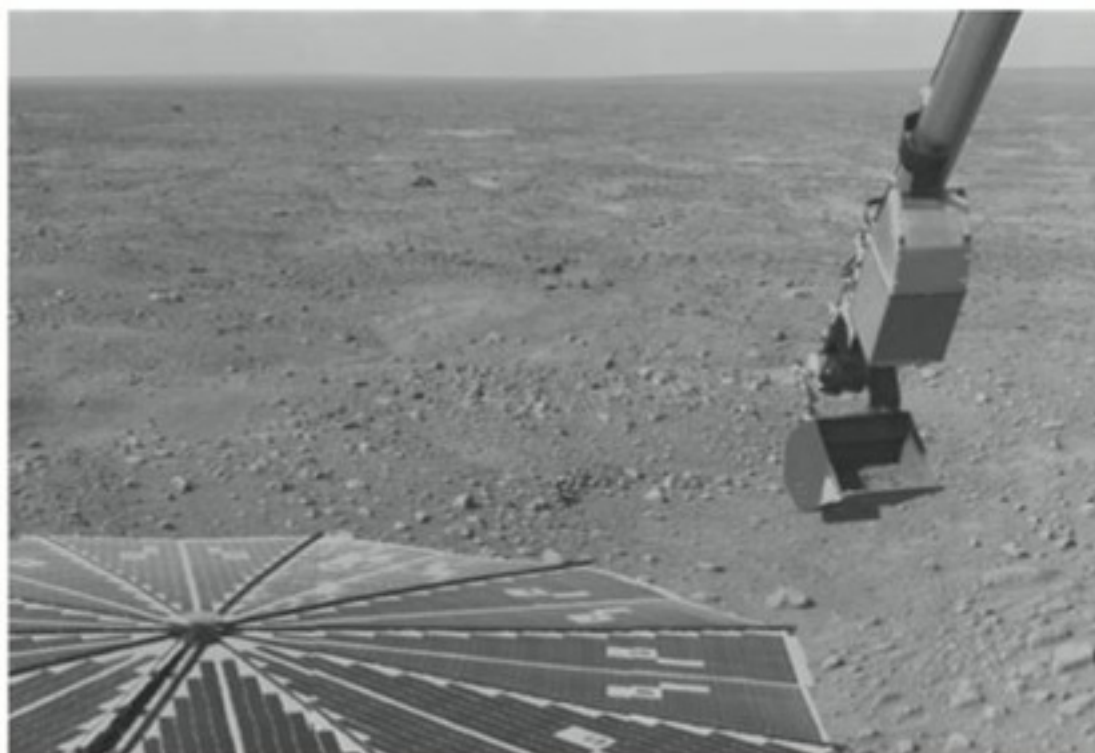
Tanto S quanto S^- são incolores. Uma solução, em $\text{pH} 7,00$, foi preparada misturando-se uma quantidade suficiente de proteína e substrato ($\text{Red} + \text{S}$), de modo que as concentrações iniciais de Red e de S sejam ambas de $5,70 \times 10^{-5} \text{ M}$. A absorbância, a 457 nm, foi de 0,500 em uma célula de caminho óptico de 1,00 cm.

(a) Calcule as concentrações de Ox e de Red, a partir dos dados de absorbância.

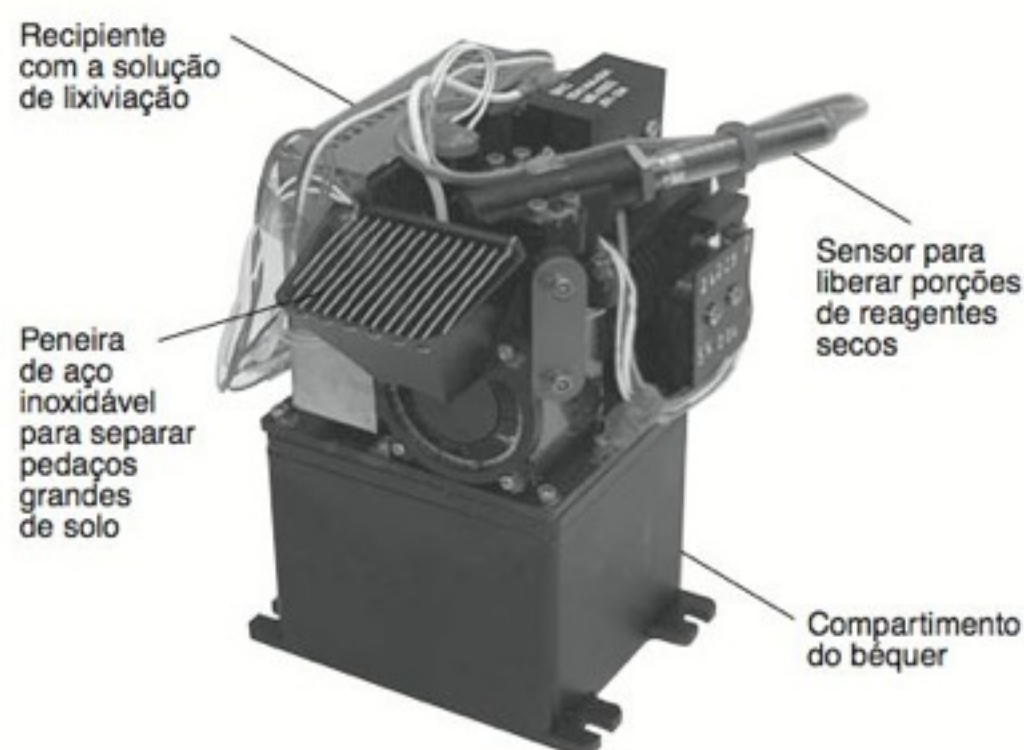
(b) Calcule as concentrações de S e de S^- .

(c) Calcule o valor de E° para a reação $\text{S} + e^- \rightleftharpoons \text{S}^-$.

LABORATÓRIO DE QUÍMICA EM MARTE



Braço robótico da sonda espacial *Phoenix Mars Lander* escava o solo em Marte para que seja feita análise química. [Fotografia da NASA, cortesia de S. Kounaves, Tufts University.]



Uma das quatro células do Laboratório de Química Úmida para análise do solo da sonda espacial *Phoenix Mars Lander*. [Fotografia da NASA, cortesia de S. Kounaves, Tufts University.]

Sam Kounaves e seus alunos da Universidade de Tufts, em Medford/Somerville, Massachusetts, nos Estados Unidos, ficaram emocionados em 2008 quando seu Laboratório de Química Úmida na sonda espacial *Phoenix Mars Lander* começou a enviar de volta dados sobre amostras de solo recolhidas perto do polo norte de Marte. O objetivo era estudar a composição química dos sais que podiam ser lixiviados do solo pela agitação com a água. Medidas dos sais dissolvidos foram feitas por 23 sensores eletroquímicos, dos quais 15 eram eletrodos íon-seletivos semelhantes àqueles discutidos neste capítulo. Sensores foram incorporados nas paredes de quatro “béqueres” de plástico de 40 mL usados para os experimentos de lixiviação.¹

A temperatura em Marte é bem inferior a 0°C, de modo que a operação começava usando-se a preciosa energia elétrica por até 90 minutos para fundir uma solução aquosa. Um volume de 25 mL de uma solução contendo padrões iônicos na concentração de 10^{-5} M era adicionado ao béquer, e a resposta do sensor era monitorada por 15 minutos para obter um primeiro ponto de calibração para cada sensor. Um cadinho contendo massas conhecidas de sais sólidos era então vertido dentro do béquer, e os conteúdos, dissolvidos por agitação. Os sensores eram monitorados por 30 minutos para obter um segundo ponto de calibração.

Antes, o braço robótico escavou o solo e passou-o através de uma peneira que rejeitava partículas maiores que 2 mm. Partículas do solo eram recolhidas em um recipiente de 1 mL que mais tarde deixava o solo cair na solução de lixiviação no béquer. A cada dia, cientistas na Terra escreviam uma série de comandos a serem realizados pelo braço robótico. Ao longo do dia seguinte, as fotos transmitidas pela sonda mostravam o que o braço fizera e qual a aparência do solo. A partir das fotos, os cientistas planejavam os comandos para o próximo dia.

A resposta do sensor era monitorada por 200 minutos enquanto os sais provenientes do solo se dissolviam. A mistura era deixada congelar durante a noite marciana e era a seguir descongelada. No dia seguinte, ela era medida para que se observasse que alterações eram induzidas pelo ciclo de congelamento-descongelamento. Então 4 mg de ácido 2-nitrobenzoico eram adicionados para ver que alterações seriam induzidas pela acidificação fraca por 90 minutos. Finalmente, a solução era titulada por três adições de BaCl_2 sólido para medir SO_4^{2-} através da precipitação do BaSO_4 . Mesmo em Marte em 2008, uma titulação de precipitação tinha o seu lugar.

A sequência de operações media Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- e pH com eletrodos íon-seletivos. Outros eletrodos mediam condutividade, potencial de redução, pares redox e metais redutores, incluindo Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Hg^{2+} . A maior descoberta foi uma inteiramente inesperada alta concentração de ClO_4^- detectada pelo eletrodo de nitrato (Boxe 14-3). Uma segunda surpresa foi que sulfato não foi observado.

Os químicos desenvolveram eletrodos que respondem seletivamente a analitos específicos presentes em solução ou em fase gasosa. Os eletrodos íon-seletivos de uso comum em laboratório são praticamente do tamanho da sua caneta. Mais espantosos ainda são os transistores de efeito de campo sensíveis a íons, que, com suas dimensões de apenas centenas de micrômetros, podem ser inseridos diretamente em um vaso sanguíneo. O uso de eletrodos para medir potenciais elétricos que fornecem informações químicas é chamado de **potenciometria**.

No caso mais simples, o analito é uma *espécie eletroativa* que é parte de uma célula galvânica. Uma **espécie eletroativa** pode doar ou receber elétrons de um eletrodo. Podemos fazer com que uma amostra a ser analisada seja parte de uma meia-célula, inserindo, dentro da solução, um eletrodo inerte, por exemplo, um fio de Pt, que pode transferir elétrons para o analito ou receber elétrons do analito. Como esse eletrodo responde ao analito, ele é chamado de **eletrodo indicador**. Podemos então conectar esta meia-célula a outra meia-célula por meio de uma ponte salina. A segunda meia-célula tem uma composição fixa, de modo que o seu potencial é constante. Devido a esse potencial constante, a segunda meia-célula é denominada **eletrodo de referência**. A diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica em questão é a diferença entre o potencial variável da meia-célula que contém o analito e o potencial constante do eletrodo de referência.

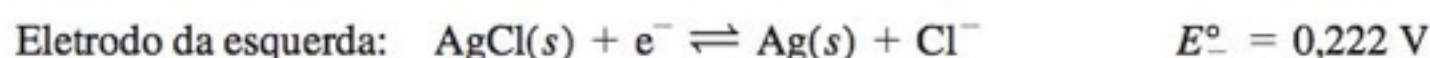
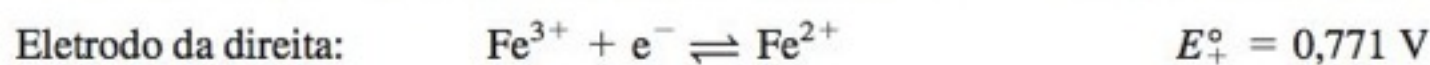
Eletrodo indicador: responde à atividade do analito

Eletrodo de referência: mantém um potencial fixo (a referência)

14-1 Eletrodos de Referência

Suponha que você deseja saber as quantidades relativas de Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes em uma determinada solução. Você pode fazer com que essa solução faça parte de uma célula eletroquímica, inserindo na solução um fio de Pt e ligando, através de uma ponte salina, essa meia-célula a uma outra meia-célula de potencial constante, como pode ser visto na Figura 14-1.

As duas meias-reações (representadas como reações de *redução*) são vistas a seguir:



Os potenciais de eletrodo são

$$E_+ = 0,771 - 0,05916 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

$$E_- = 0,222 - 0,05916 \log [\text{Cl}^-]$$

E_+ é o potencial do eletrodo ligado à entrada positiva do potenciômetro.

E_- é o potencial do eletrodo ligado à entrada negativa do potenciômetro.

e a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica é a diferença $E_+ - E_-$:

$$E = \left\{ 0,771 - 0,05916 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \right\} - \{ 0,222 - 0,05916 \log [\text{Cl}^-] \}$$

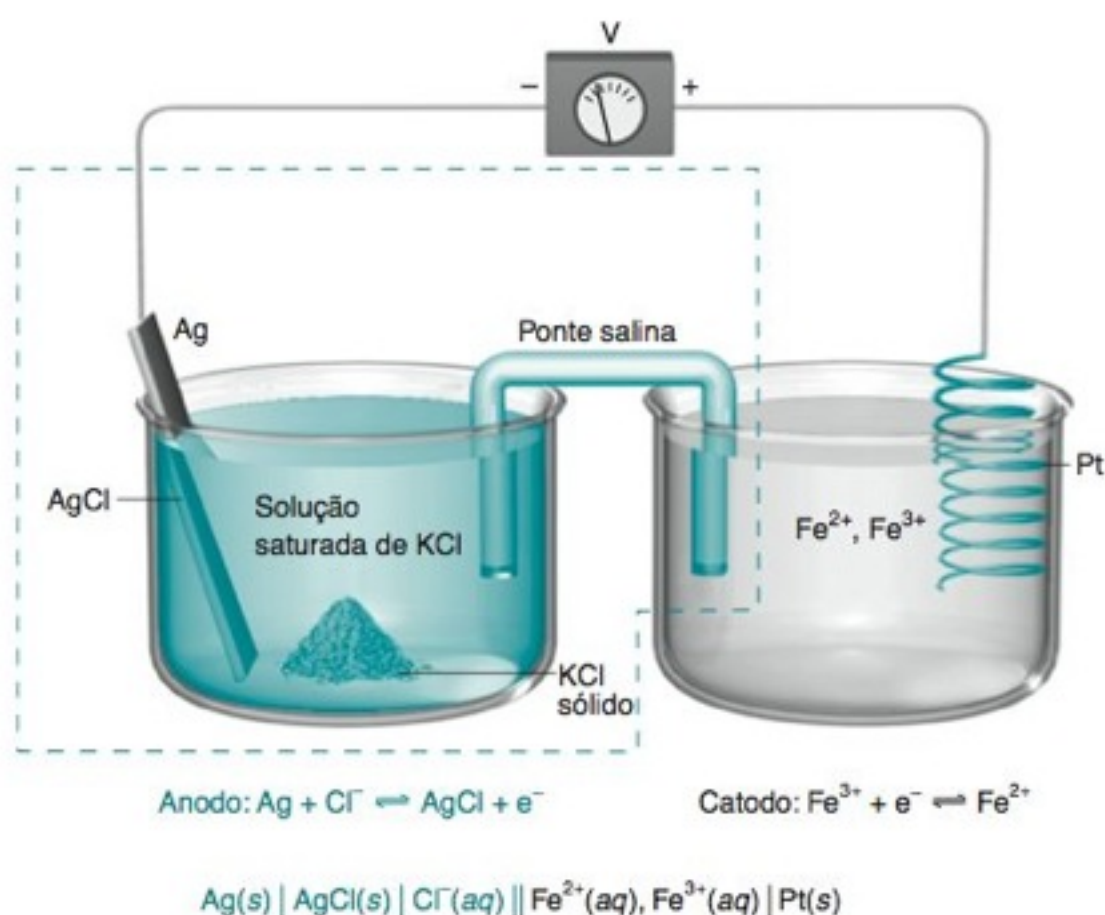


FIGURA 14-1 Uma célula galvânica que pode ser usada para medir a razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ presente na meia-célula da direita. O fio de platina é o *eletrodo indicador* e a meia-célula da esquerda mais a ponte salina (envolvidos pela linha pontilhada) pode ser considerada como um *eletrodo de referência*.

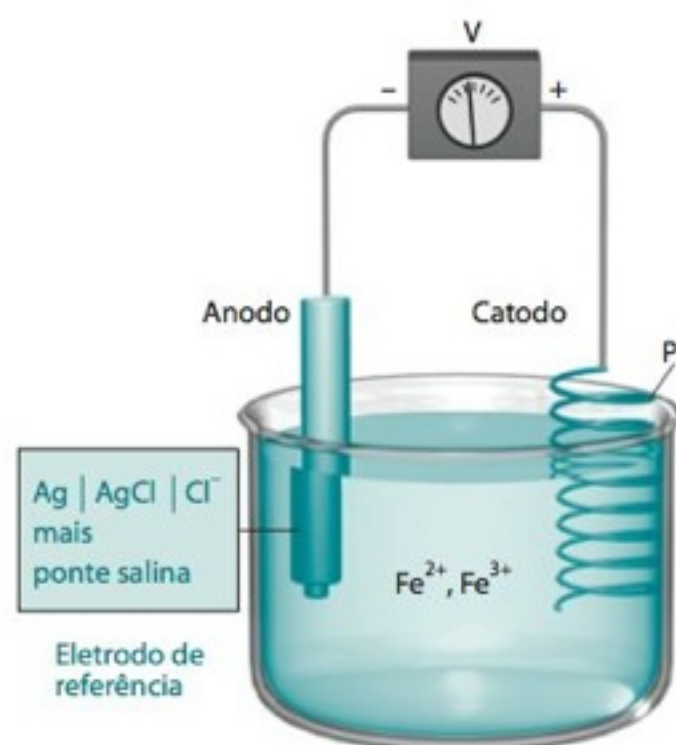


FIGURA 14-2 Outra visão da Figura 14-1. O conteúdo envolvido pela linha tracejada na Figura 14-1 é considerado agora como um eletrodo de referência, imerso na solução que contém o analito.

Na realidade, a diferença de potencial corresponde a razão entre as *atividades*, $\mathcal{A}_{\text{Fe}^{2+}} / \mathcal{A}_{\text{Fe}^{3+}}$. Entretanto, vamos desprezar os coeficientes de atividade e escrever a equação de Nernst com as concentrações ao invés das atividades.

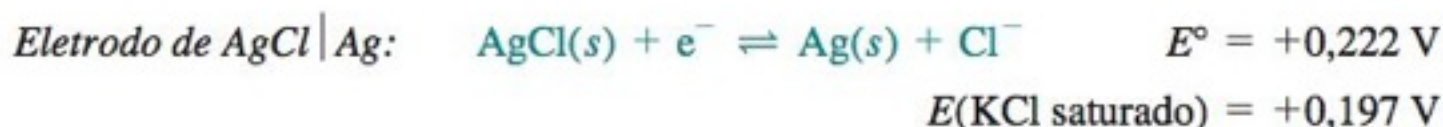
Mas a concentração de $[\text{Cl}^-]$ na meia-célula da esquerda é constante, fixada pela solubilidade do KCl, com o qual a solução está saturada. Portanto, o valor da diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica muda somente quando a razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ se altera.

A meia-célula à esquerda na Figura 14-1, pode ser considerada como um *eletrodo de referência*. Podemos desenhar a meia-célula e a ponte salina, envolvidas na Figura 14-1 por uma linha pontilhada, como uma única unidade parcialmente imersa na solução do analito, como vemos na Figura 14-2. O fio de Pt é o eletrodo indicador, cujo potencial responde à razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$. O eletrodo de referência completa a reação redox e estabelece um *potencial constante* no lado esquerdo do potenciômetro. As variações na diferença de potencial da célula eletroquímica resultam de alterações na razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$.

Eletrodo de Referência de Prata-Cloreto de Prata²

O eletrodo de referência envolvido pela linha pontilhada na Figura 14-1 é conhecido como **eletrodo de prata-cloreto de prata**. A Figura 14-3 mostra como o eletrodo é reconstruído sob a forma de um tubo fino, que pode ser imerso na solução de analito. A Figura 14-4 mostra um *eletrodo de junção dupla* que minimiza o contato entre a solução do analito e a solução de KCl do eletrodo de referência. Os eletrodos de referência de prata-cloreto de prata e de calomelano (descrito a seguir) são os mais usados por suas vantagens. Um eletrodo-padrão de hidrogênio (E.P.H.) é difícil de ser utilizado, pois requer H_2 gasoso e uma superfície catalítica de Pt recentemente preparada, facilmente envenenada em muitas soluções.

O potencial-padrão de redução para o par $\text{AgCl} | \text{Ag}$ é +0,222 V, a 25°C. Este seria o potencial de um eletrodo de prata-cloreto de prata se a $\mathcal{A}_{\text{Cl}^-}$ fosse unitária. Entretanto, a atividade do íon Cl^- em uma solução saturada de KCl, a 25°C, não é unitária e o potencial de eletrodo na Figura 14-3 é +0,197 V em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio, a 25°C.



Um problema comum com os eletrodos de referência é que os poros da ponta porosa podem entupir, tornando a resposta elétrica do eletrodo lenta e instável. Uma das maneiras para contornar esse problema é a substituição da ponta porosa por um capilar que não apresente restrições à vazão de líquido. Outra possibilidade é forçarmos um fluxo de solução sempre renovada proveniente do eletrodo, através da junção eletrodo-analito, antes de realizarmos uma medida.

Eletrodo de Calomelano

O **eletrodo de calomelano** descrito na Figura 14-5 é baseado na reação

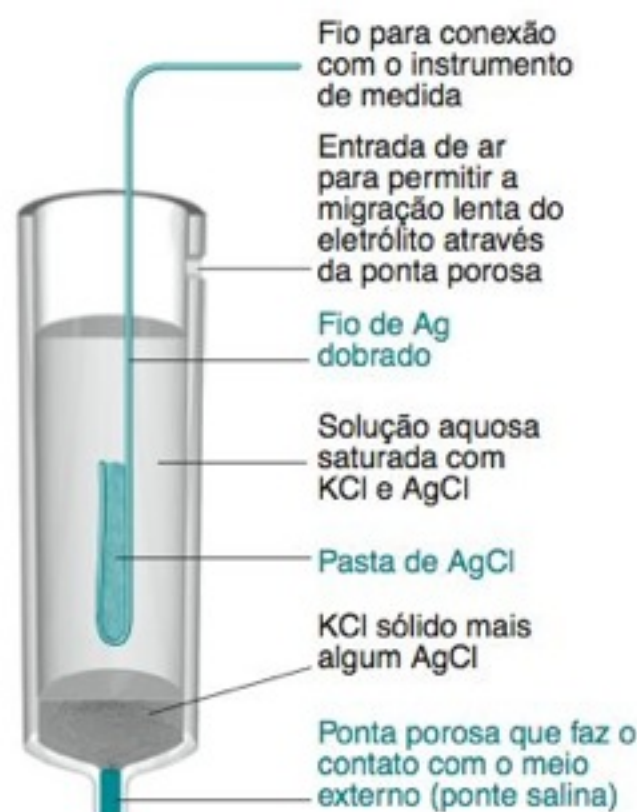
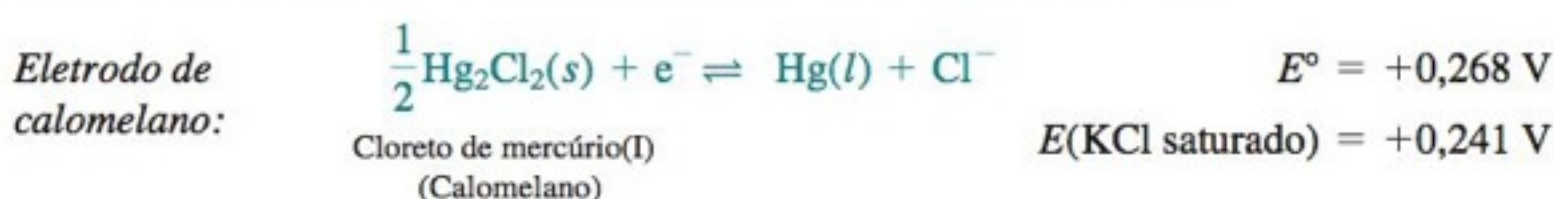


FIGURA 14-3 Eletrodo de referência de prata-cloreto de prata.

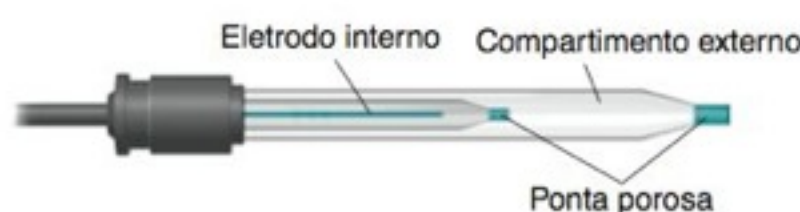


FIGURA 14-4 Eletrodo de referência de prata-cloreto de prata com junção dupla. O eletrodo interno é o mesmo que o da Figura 14-3. A solução no compartimento externo é compatível com a solução do analito. Por exemplo, se você não quer que íons Cl^- entrem em contato com o analito, uma possibilidade é preencher o compartimento externo com uma solução de KNO_3 . Como as soluções eletrolíticas interna e externa tendem a se misturar lentamente, pode ser necessário trocar com frequência a solução de KNO_3 . [Cortesia de Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.]



FIGURA 14-5 Um eletrodo de calomelano saturado (E.C.S.).

O potencial-padrão para esta reação é +0,268 V. Se a célula eletroquímica está saturada com KCl, a 25°C, o potencial é +0,241 V. Um eletrodo de calomelano saturado com KCl é conhecido como **eletrodo de calomelano saturado**, abreviado como **E.C.S.** A vantagem do uso de uma solução saturada de KCl é que a concentração de cloreto não muda se parte do líquido evapora.

Conversões de Potencial entre Diferentes Escalas de Referência

Se um eletrodo tem um potencial de -0,461 V em relação a um eletrodo de calomelano, qual é o seu potencial em relação a um eletrodo de prata-cloreto de prata? Qual seria o potencial em relação a um eletrodo-padrão de hidrogênio?

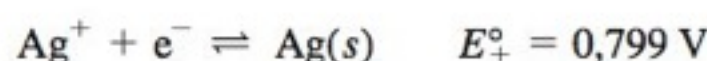
Para responder a essas questões, a Figura 14-6 mostra as posições dos potenciais dos eletrodos de calomelano e de prata-cloreto de prata em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio: podemos observar que o ponto A, distante -0,461 V do E.C.S., está afastado -0,417 V do eletrodo prata-cloreto de prata e -0,220 V em relação ao E.P.H. O ponto B, cujo potencial é de +0,033 V, em relação ao eletrodo de prata-cloreto de prata, está distante -0,011 V em relação ao potencial do E.C.S. e de +0,230 V do E.P.H. Com esse diagrama em mente, podemos converter potenciais de uma escala para outra.

14-2 Eletrodos Indicadores

Neste capítulo, estudaremos duas grandes classes de eletrodos indicadores. Os *eletrodos metálicos*, descritos nesta seção, desenvolvem um potencial elétrico em resposta a uma reação redox que se passa na superfície do metal. Os *eletrodos íon-seletivos*, que descreveremos adiante, não se fundamentam em reações redox. Em vez disso, o potencial elétrico é gerado devido a ligação seletiva de um determinado íon com uma membrana.

O eletrodo indicador metálico mais comum é o de platina, um metal relativamente *inerte*, que não participa da maioria das reações químicas. Sua função é simplesmente permitir a passagem de elétrons para uma espécie em solução ou, então, a passagem de elétrons provenientes da espécie em solução. Os eletrodos de ouro são ainda mais inertes que os de platina. Vários tipos de carbono são usados como eletrodos indicadores, pois muitas reações redox são mais rápidas na superfície do carbono. Um eletrodo metálico funciona melhor quando a sua superfície é grande e está bem limpa. Para limpá-los a superfície desses eletrodos, basta um mergulho rápido em uma solução quente de HNO_3 8 M em uma capela, seguido por uma lavagem intensa com água destilada.

A Figura 14-7 mostra como um eletrodo de prata pode ser usado em conjunto com um eletrodo de referência, para medirmos a concentração de Ag^+ .³ A reação no eletrodo indicador de prata é



A reação no eletrodo de referência de calomelano é

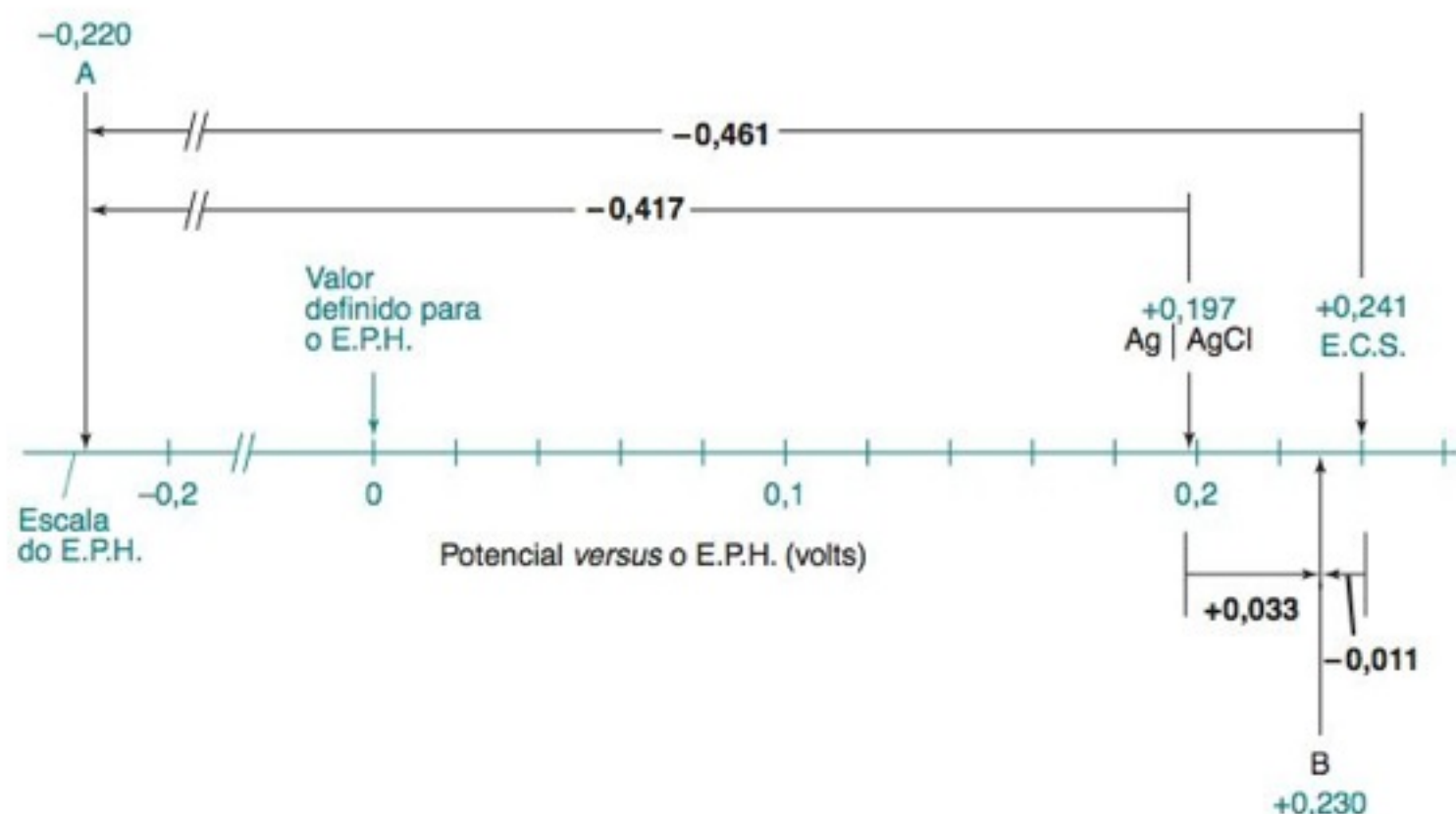
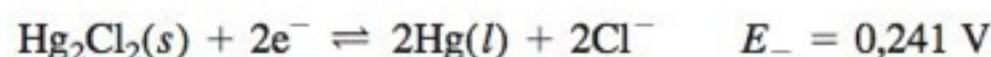


FIGURA 14-6 Um diagrama que ajuda a converter um potencial de eletrodo entre várias escalas de referência.



FIGURA 14-7 Uso de eletrodos de prata e de calomelano para medir a concentração de Ag^+ em solução. O eletrodo de calomelano possui uma junção dupla, semelhante à da Figura 14-4. O compartimento externo do eletrodo é preenchido com solução de KNO_3 , de modo que não há contato direto entre a solução de KCl do compartimento interno e a solução de Ag^+ no béquer.

O potencial de referência da meia-célula (E_- , não E°) é fixado em 0,241 V, pois a célula de referência está saturada com KCl . A equação de Nernst para a célula eletroquímica inteira é então

$$E = E_+ - E_- = \left\{ 0,799 - 0,059\,16 \log \left(\frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right) \right\} - \{ 0,241 \}$$

Potencial do eletrodo indicador de $\text{Ag} | \text{Ag}^+$
Potencial do eletrodo de referência, E.C.S.

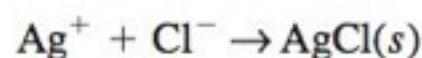
$$E = 0,558 + 0,059\,16 \log[\text{Ag}^+] \quad (14-1)$$

Isto é, a diferença de potencial da célula eletroquímica na Figura 14-7 fornece uma medida direta da $[\text{Ag}^+]$. O ideal é o potencial variar de 59,16 mV (a 25°C) para cada variação de 10 vezes na $[\text{Ag}^+]$.

EXEMPLO Titulação Potenciométrica por Precipitação

Cerca de 100,0 mL de uma solução de NaCl 0,100 0 M foram titulados com uma solução de AgNO_3 0,100 0 M, e a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica mostrada na Figura 14-7 foi medida durante a titulação. O volume de equivalência é $V_e = 100,0$ mL. Calcule a diferença de potencial elétrico após a adição de (a) 65,0 mL e (b) 135,0 mL de solução de AgNO_3 .

Solução A reação da titulação é



(a) Com a adição de 65,0 mL de AgNO_3 , 65,0% do cloreto foram precipitados e 35,0% permaneceram em solução:

$$[\text{Cl}^-] = \underbrace{(0,350)}_{\text{Fração restante}} \underbrace{(0,100\,0\,\text{M})}_{\text{Concentração inicial de } \text{Cl}^-} \underbrace{\left(\frac{100,0}{165,0} \right)}_{\text{Fator de diluição}} = 0,021\,2\,\text{M}$$

Volume inicial de Cl^-
 Volume total de solução

Para determinarmos a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica pela Equação 14-1, precisamos conhecer $[\text{Ag}^+]$:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{ps} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{0,021\,2\,\text{M}} = 8,5 \times 10^{-9}\,\text{M}$$

A diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica é, então,

$$E = 0,558 + 0,059\,16 \log(8,5 \times 10^{-9}) = 0,081\,\text{V}$$

(b) Em 135,0 mL, existe um excesso de 35,0 mL de $\text{AgNO}_3 = 3,50$ mmol de Ag^+ em um volume total de 235,0 mL. Portanto, $[\text{Ag}^+] = (3,50\,\text{mmol})/(235,0\,\text{mL}) = 0,014\,9\,\text{M}$. A diferença de potencial elétrico da célula é

$$E = 0,558 + 0,059\,16 \log(0,014\,9) = 0,450\,\text{V}$$

Teste a Você Mesmo Determine a diferença de potencial elétrico depois da adição de 99,0 mL de AgNO_3 . (**Resposta:** 0,177 V)

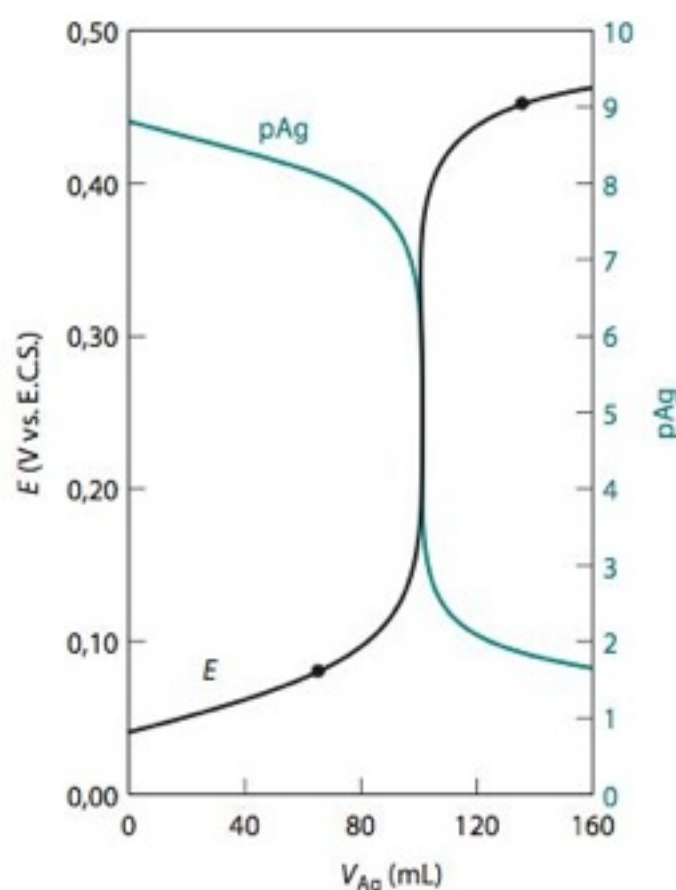


FIGURA 14-8 Curva de titulação calculada a adição de solução de Ag^+ 0,100 0 M a 100 mL de solução de Cl^- 0,100 0 M com os eletrodos mostrados na Figura 14-7. Os pontos calculados em 65,0 e 135,0 mL são mostrados na figura. A linha colorida corresponde a $\text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+]$.

A Figura 14-8 mostra a curva de titulação para o exemplo anterior. Há uma analogia grande em relação às titulações ácido-base, com o Ag^+ substituindo o H^+ , e o Cl^- agindo como uma base que está sendo titulada. À medida que a titulação ácido-base avança, a concentração de H^+ aumenta e o pH diminui. Do mesmo modo, quando a concentração de Ag^+ aumenta, o pAg ($= -\log[\text{Ag}^+]$) diminui. O eletrodo de prata mede o pAg , que você pode ver substituindo $\text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+]$ na Equação 14-1:

$$E = 0,558 - 0,059\,16 \text{ pAg} \quad (14-2)$$

Um eletrodo de prata também é um eletrodo de halogeneto se halogeneto de prata sólido estiver presente.⁴ Se a solução contém $\text{AgCl}(s)$, substituímos $[\text{Ag}^+] = K_{\text{ps}}/[\text{Cl}^-]$ na Equação 14-1 para encontrarmos uma expressão que relaciona a diferença de potencial da célula eletroquímica com $[\text{Cl}^-]$:

$$E = 0,558 + 0,059\,16 \log\left(\frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Cl}^-]}\right) \quad (14-3)$$

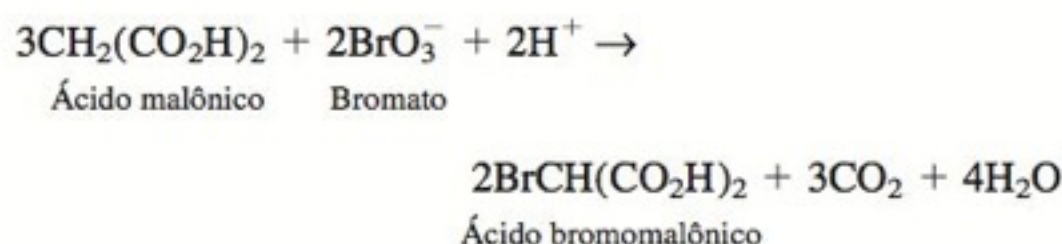
Alguns metais, como Ag, Cu, Zn, Cd e Hg, podem ser usados como eletrodos indicadores para seus íons aquosos. Entretanto, a maioria dos metais é inadequada para essa finalidade, pois o equilíbrio $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}$ não é prontamente estabelecido na superfície do metal.

A célula responde a variações na concentração do íon $[\text{Cl}^-]$, que modificam necessariamente a concentração de $[\text{Ag}^+]$, uma vez que $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{ps}}$.

A Demonstração 14-1 é um bom exemplo do uso de eletrodos de referência e indicador.

DEMONSTRAÇÃO 14-1 Potenciometria com uma Reação Oscilante⁵

A reação de Belousov-Zhabotinskii é uma oxidação do ácido malônico pelo bromato, catalisada pelo cério, na qual a razão $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$ oscila de 10 a 100 vezes.⁶



Quando a concentração do Ce^{4+} é alta, a solução é amarela. Quando o Ce^{3+} predomina, a solução é incolor. Com indicadores redox (Seção 15-2), essa reação oscila através de uma sequência de cores.⁷

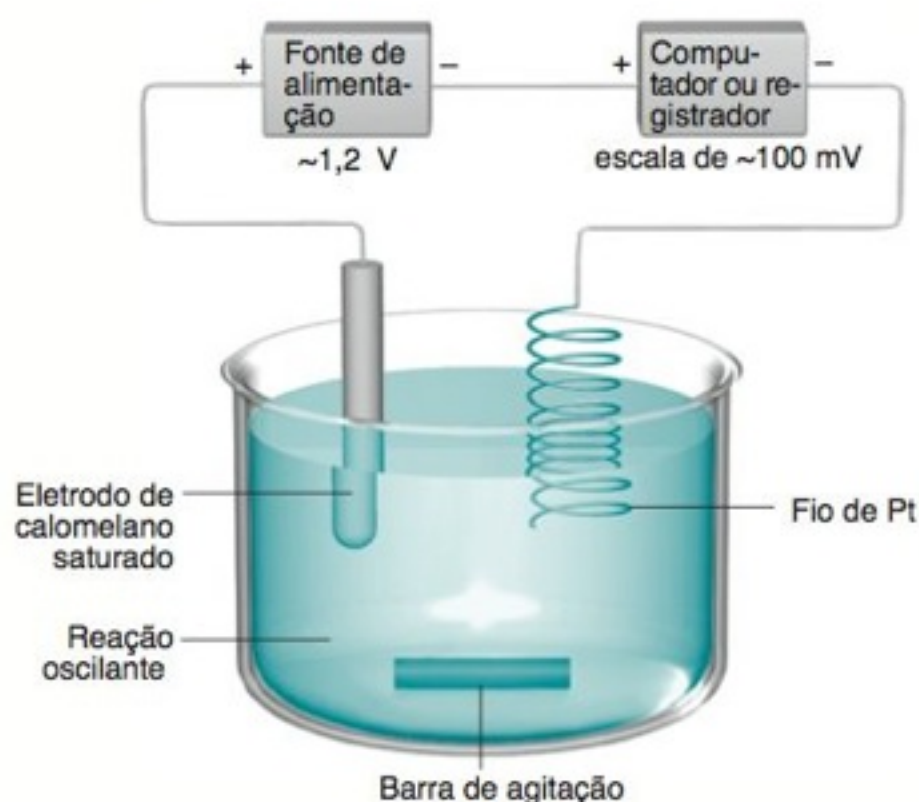
Uma oscilação entre amarelo e incolor é obtida em um béquer de 300 mL com as seguintes soluções:

- 160 mL de H_2SO_4 1,5 M
- 40 mL de ácido malônico 2 M
- 30 mL de NaBrO_3 0,5 M (ou solução saturada de KBrO_3)
- 4 mL de solução saturada de sulfato cérico amoniacal, $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$

Após um período de indução de 5 a 10 minutos com agitação magnética, as oscilações podem ser iniciadas pela adição de 1 mL da solução de sulfato cérico amoniacal. A reação pode precisar de mais Ce^{4+} , e mais um período de 5 minutos, para dar início às oscilações.

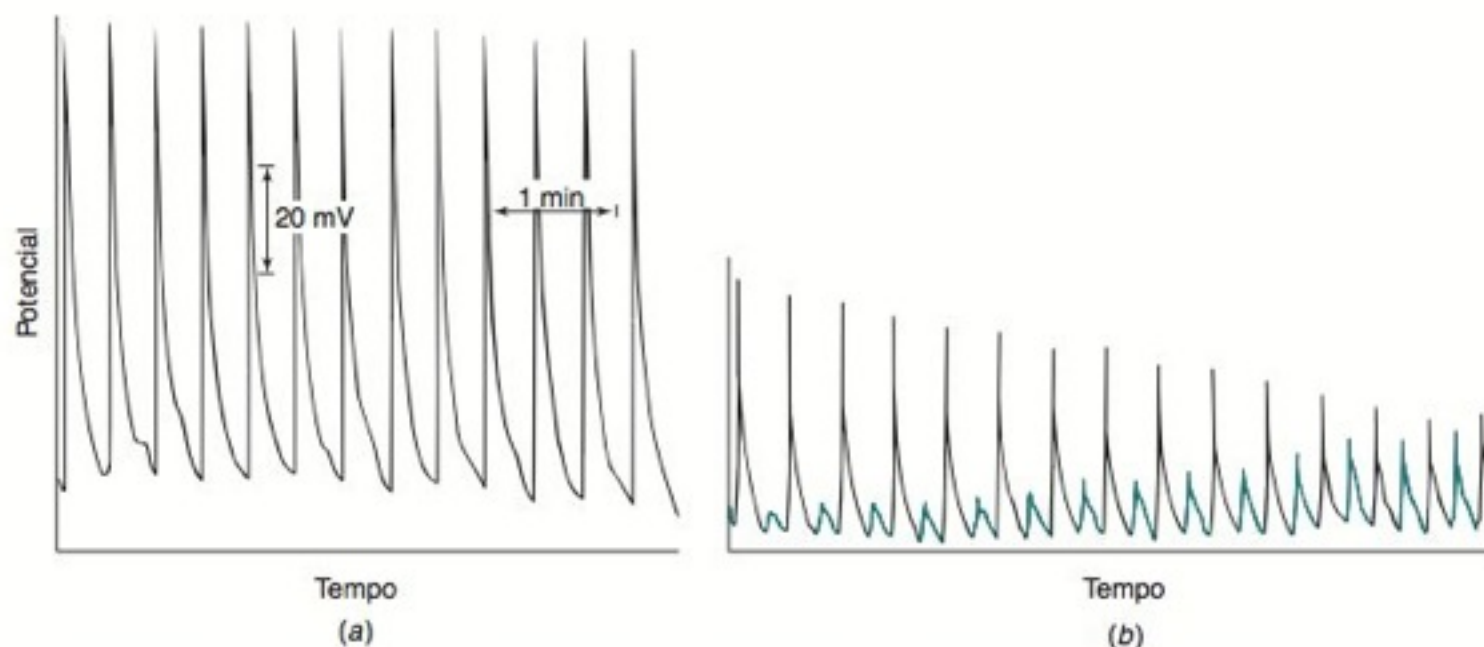
Uma célula galvânica, envolvendo o sistema reacional, é montada como mostra a figura vista a seguir. O valor da razão $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$ é monitorado pelos eletrodos de platina e calomelano. Você deve ser capaz de escrever as reações da célula e uma equação de Nernst para este experimento.

No lugar de um potenciômetro (um medidor de pH), usamos um registrador potenciométrico para visualizarmos as os-



Dispositivo usado para monitorar a razão $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$ em uma reação oscilante. [A ideia para essa demonstração veio de George Rossman, California Institute of Technology.]

cilações. Como o potencial oscila em uma faixa de ~100 mV, mas é centrado próximo a ~1,2 V, o potencial da célula deve ser compensado por uma fonte externa de ~1,2 V.⁸ Na figura vista a seguir, a curva *a* mostra o que é normalmente observado. O potencial varia rapidamente durante a mudança abrupta de incolor para amarelo, e gradualmente durante a mudança suave do amarelo para o incolor. A curva *b* mostra dois ciclos diferentes superpostos na mesma solução. Este evento raro ocorreu em uma reação que oscilou normalmente por cerca de 30 minutos.⁹



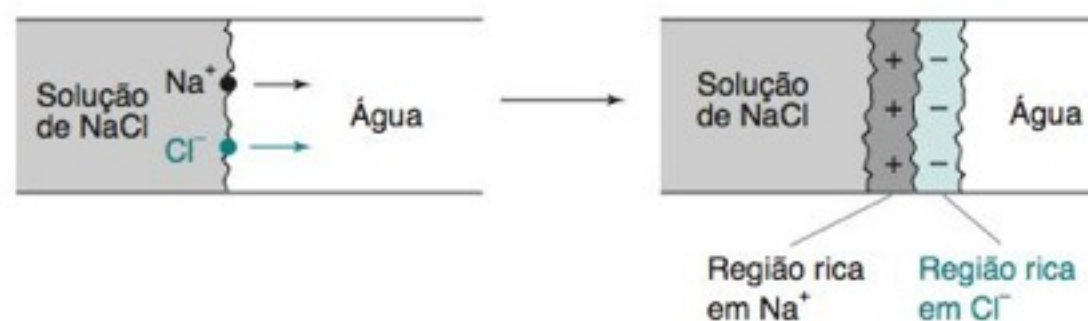


FIGURA 14-9 Aparecimento de um potencial de junção criado pela diferença entre as mobilidades dos íons Na^+ e Cl^- .

$$E_{\text{observado}} = E_{\text{célula}} + E_{\text{junção}}$$

Como o potencial de junção é normalmente desconhecido, $E_{\text{célula}}$ é incerto.

TABELA 14-1 Mobilidades de íons em água, a 25 °C

Íon	Mobilidade [$\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$] ^a
H^+	$36,30 \times 10^{-8}$
Rb^+	$7,92 \times 10^{-8}$
K^+	$7,62 \times 10^{-8}$
NH_4^+	$7,61 \times 10^{-8}$
La^{3+}	$7,21 \times 10^{-8}$
Ba^{2+}	$6,59 \times 10^{-8}$
Ag^+	$6,42 \times 10^{-8}$
Ca^{2+}	$6,12 \times 10^{-8}$
Cu^{2+}	$5,56 \times 10^{-8}$
Na^+	$5,19 \times 10^{-8}$
Li^+	$4,01 \times 10^{-8}$
OH^-	$20,50 \times 10^{-8}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$11,45 \times 10^{-8}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$10,47 \times 10^{-8}$
SO_4^{2-}	$8,27 \times 10^{-8}$
Br^-	$8,13 \times 10^{-8}$
I^-	$7,96 \times 10^{-8}$
Cl^-	$7,91 \times 10^{-8}$
NO_3^-	$7,40 \times 10^{-8}$
ClO_4^-	$7,05 \times 10^{-8}$
F^-	$5,70 \times 10^{-8}$
HCO_3^-	$4,61 \times 10^{-8}$
CH_3CO_2^-	$4,24 \times 10^{-8}$

a. A mobilidade de um íon é a velocidade final que uma partícula alcança em um campo elétrico de 1 V/m. Mobilidade = velocidade/campo. As unidades de mobilidade são, portanto, $(\text{m/s})/(\text{V/m}) = \text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$.

TABELA 14-2 Potenciais de junção líquida, a 25 °C

Junção	Potencial (mV)
0,1 M de NaCl 0,1 M de KCl	-6,4
0,1 M de NaCl 3,5 M de KCl	-0,2
1 M de NaCl 3,5 M de KCl	-1,9
0,1 M de HCl 0,1 M de KCl	+27
0,1 M de HCl 3,5 M de KCl	+3,1

NOTA: Um sinal positivo significa que o lado direito da junção torna-se positivo em relação ao lado esquerdo.

14-3 O que É um Potencial de Junção?

Sempre que duas soluções eletrolíticas diferentes estão em contato, surge uma diferença de potencial elétrico (chamada de **potencial de junção**) em suas interfaces. Essa pequena diferença de potencial elétrico (normalmente da ordem de poucos milivolts) se desenvolve em cada uma das pontas de uma ponte salina, que conecta duas meias-células. *O potencial de junção impõe uma limitação fundamental na exatidão das medidas potenciométricas que são feitas diretamente*, pois, em geral, não sabemos a contribuição do potencial de junção para a medida da diferença de potencial.

Para entendermos por que surge um potencial de junção, vamos considerar uma solução de NaCl em contato com água destilada (Figura 14-9). Os íons Na^+ e Cl^- começam a se difundir da solução de NaCl para a água. Entretanto, o íon Cl^- possui uma **mobilidade** maior do que a do Na^+ . Isto é, o Cl^- se difunde mais rapidamente que o Na^+ . Em consequência, se desenvolve na fronteira, entre a solução e a água, uma região rica em íons Cl^- , com excesso de carga negativa. Atrás dessa região, temos uma região carregada positivamente, empobrecida em íons Cl^- . O resultado desta distribuição é o aparecimento de uma diferença de potencial elétrico na junção entre as fases NaCl e H_2O . O potencial de junção se opõe ao movimento dos íons Cl^- e acelera o movimento dos íons Na^+ . O potencial de junção no estado estacionário representa um balanceamento entre as mobilidades iônicas diferentes, que fazem com que as cargas não estejam balanceadas, e essas cargas não balanceadas tendem a retardar o movimento do Cl^- .

As mobilidades de vários íons são mostradas na Tabela 14-1, e alguns potenciais de junção líquida estão listados na Tabela 14-2. Usa-se uma solução saturada de KCl em uma ponte salina porque os íons K^+ e o Cl^- têm mobilidades muito parecidas. Os potenciais de junção, nas duas interfaces de uma ponte salina de KCl, são muito pequenos.

No entanto, o potencial da junção 0,1 M de HCl | 3,5 M de KCl é 3,1 mV. Um eletrodo de pH tem uma resposta de 59 mV por unidade de pH. Um eletrodo de pH mergulhado em uma solução de HCl 0,1 M, terá um potencial de junção de ~3 mV, o que corresponde a um erro de 0,05 unidade de pH (equivalente a um erro de 12% na concentração de $[\text{H}^+]$).

EXEMPLO Potencial de Junção

Uma solução de NaCl 0,1 M foi colocada em contato com uma solução de NaNO_3 0,1 M. Que lado da junção será positivo?

Solução Como $[\text{Na}^+]$ é igual em ambos os lados, não haverá difusão líquida de Na^+ através da junção. Entretanto, o Cl^- se difundirá na solução de NaNO_3 e o NO_3^- se difundirá na solução de NaCl. A mobilidade do Cl^- é maior do que a do NO_3^- , assim o Cl^- desaparecerá mais rapidamente da região do NaCl do que o NO_3^- desaparecerá da região de NaNO_3 . Consequentemente, o lado do NaNO_3 se tornará negativo e o lado do NaCl se tornará positivo.

Teste a Você Mesmo Que lado da junção NaCl 0,05M | LiCl 0,05 M será positivo? (**Resposta:** LiCl)

14-4 Como Funcionam os Eletrodos Íon-Seletivos¹⁰

Os **eletrodos íon-seletivos**, que estudaremos no restante deste capítulo, respondem seletivamente a um determinado tipo de íon. Esses eletrodos são fundamentalmente diferentes dos eletrodos metálicos, pois os eletrodos íon-seletivos não envolvem um processo redox. A principal característica de um eletrodo íon-seletivo ideal é a presença de uma fina membrana que, idealmente, se liga apenas ao íon de interesse.

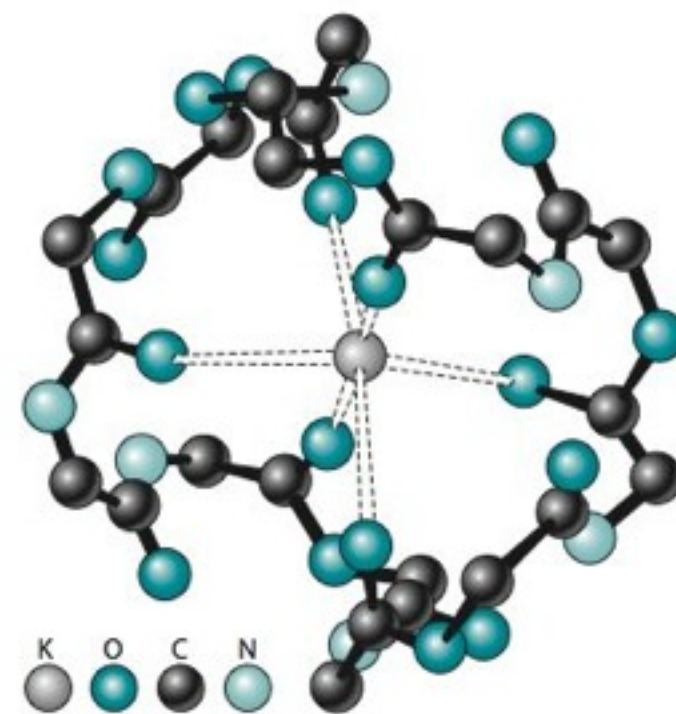
Considere o *eletrodo íon-seletivo de base líquida* representado esquematicamente na Figura 14-10a. Este eletrodo é denominado “de base líquida”, porque sua membrana íon-seletiva é uma membrana feita de um polímero orgânico *hidrofóbico* impregnado com uma solução orgânica viscosa, contendo um trocador de íons e, às vezes, um ligante capaz de se ligar seletivamente ao cátion C^+ , que é o analito. A parte interna do eletrodo encontra-se cheia com uma solução contendo os íons $C^+(aq)$ e $B^-(aq)$. A parte externa do eletrodo é mergulhada na solução de analito, contendo $C^+(aq)$ e $A^-(aq)$ e, talvez, outros íons. Em termos ideais, não interessa saber se A^- , B^- , ou outros íons estão presentes. A diferença de potencial elétrico entre os dois lados da membrana seletiva, é medida por meio de dois eletrodos de referência, que podem ser de $Ag | AgCl$. Se a concentração (na realidade, a atividade) de C^+ , na solução de analito, se altera, a diferença de potencial entre os dois eletrodos de referência também se modificará. Por meio de uma curva de calibração, a diferença de potencial pode ser convertida no valor da concentração de C^+ presente na solução de analito.

A Figura 14-10b mostra o funcionamento detalhado do eletrodo. A substância chave, nesse exemplo, é um ligante L (denominado *ionóforo*), solúvel dentro da membrana e pode ligar-se, seletivamente, ao íon que constitui o analito. Em um eletrodo íon-seletivo para potássio, L pode ser a valinomicina, um antibiótico natural excretado por certos micro-organismos com a finalidade de transportar o íon K^+ através de membranas celulares. O critério usado na escolha do ligante, L , é que essa substância tenha uma alta afinidade pelo analito C^+ e uma baixa afinidade pelos outros íons. Em um eletrodo ideal, L se liga somente com C^+ . Nos eletrodos reais, L sempre tem alguma afinidade por outros cátions, por isso esses cátions interferem em um certo grau nas medidas de C^+ . Para garantir a eletroneutralidade da carga, a membrana também contém o ânion hidrofóbico R^- , como, por exemplo, o íon tetrafenilborato $(C_6H_5)_4B^-$, solúvel na membrana, mas praticamente insolúvel em água.

Praticamente todo o íon analito dentro da membrana, na Figura 14-10b, está ligado no complexo LC^+ , que está em equilíbrio com uma pequena quantidade de C^+ livre na membrana. A membrana também contém um excesso de L livre. C^+ pode se difundir através da interface. Em um eletrodo ideal, R^- não pode sair da membrana porque é insolúvel em

Hidrofóbico: significa “que odeia a água” (que não se mistura com a água)

O ligante L sempre apresenta alguma capacidade de se ligar a outros íons além de C^+ , de modo que a presença desses outros íons interfere de alguma forma na determinação de C^+ . Um eletrodo íon-seletivo usa um ligante com uma forte preferência (seletividade) de se ligar ao íon desejado.



O complexo valinomicina- K^+ tem seis átomos de oxigênio (de grupos carbonila) fazendo a coordenação octaédrica em torno do K^+ . [De L. Stryer, *Biochemistry*, 4th ed (New York: W. H. Freeman e Company, 1995), p. 273.]

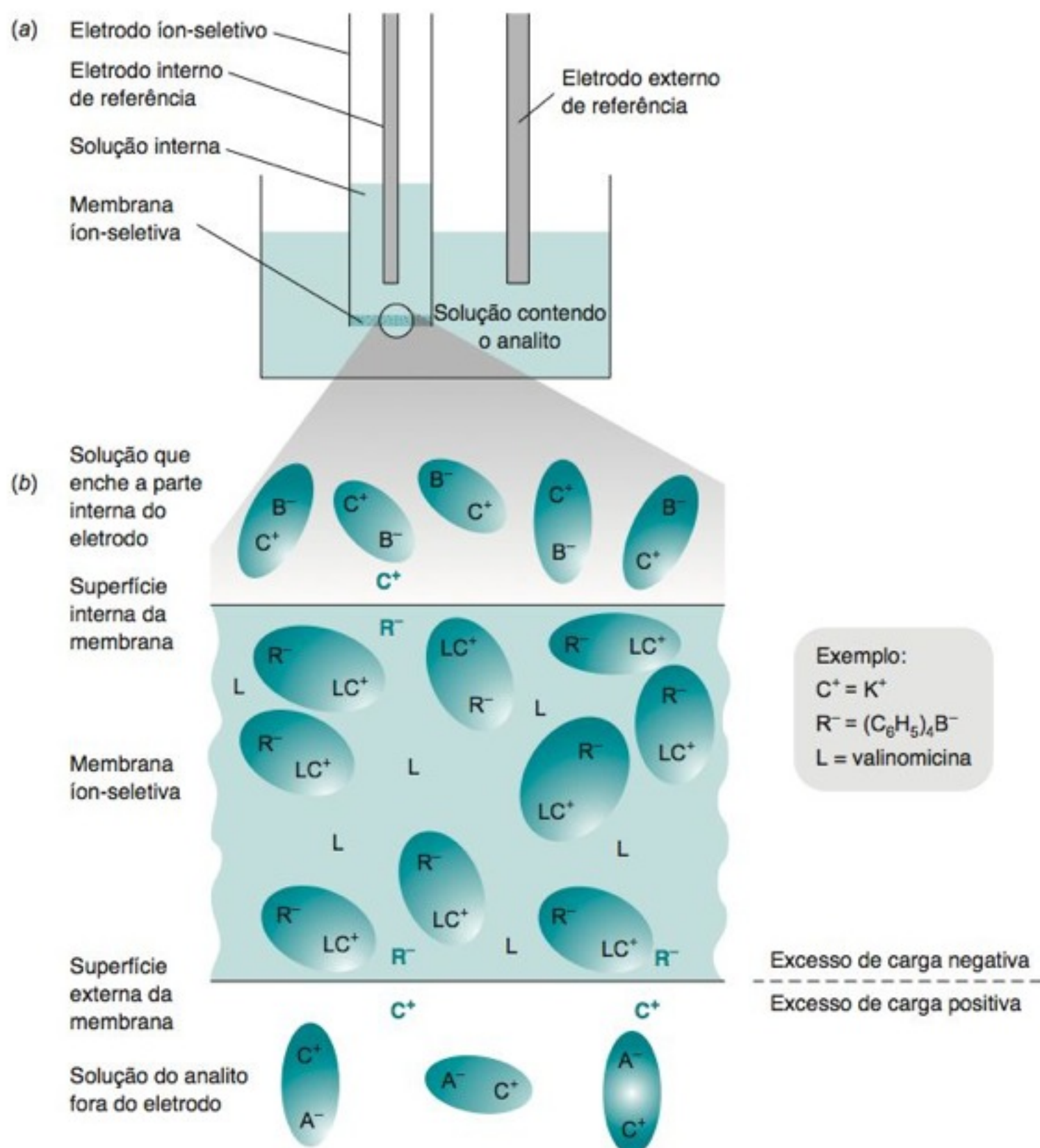
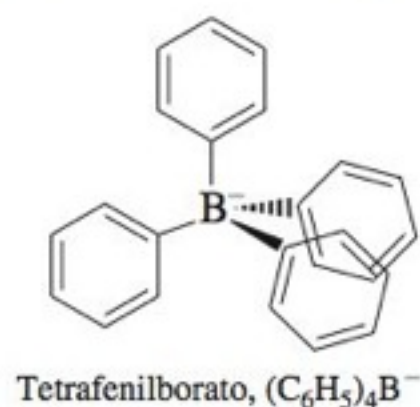


FIGURA 14-10 (a) Eletrodo íon-seletivo imerso em uma solução aquosa que contém o cátion analito C^+ . Normalmente, a membrana é feita de poli(cloreto de vinila) (PVC), impregnada com o *plastificante* sebaçato de dioctila, um líquido apolar que amolece a membrana e é também capaz de dissolver o ionóforo íon-seletivo (L), o complexo (LC^+) e o ânion hidrofóbico (R^-). (b) Vista expandida da membrana. As elipses que envolvem pares de íons facilitam o observador a contar a carga elétrica em cada fase. Os íons coloridos, ressaltados em negrito, representam o excesso de carga em cada fase. A diferença de potencial elétrico entre cada um dos lados da membrana depende da atividade do íon analito na solução aquosa que entra em contato com a membrana.

Exemplo de um ânion hidrofóbico, R⁻:



água, e o ânion A⁻ presente na solução aquosa não consegue penetrar na membrana, pois não é solúvel na fase orgânica. Tão logo uma pequena quantidade de íons C⁺ se difunda da membrana para dentro da fase aquosa, surge um excesso de cargas positivas na fase aquosa. Este desbalanceamento entre as cargas positivas e as cargas negativas cria uma diferença de potencial elétrico que se opõe a uma maior difusão de C⁺ para dentro da fase aquosa. A região de desbalanceamento de carga se estende apenas de alguns nanômetros para dentro da membrana e para dentro da solução adjacente.

Quando C⁺ se difunde de uma região da membrana com atividade \mathcal{A}_m para uma região com a atividade \mathcal{A}_0 na solução externa, a variação de energia livre é dada por

$$\Delta G = \underbrace{\Delta G_{\text{solvatação}}}_{\Delta G \text{ devido à variação no solvente}} - \underbrace{RT \ln \left(\frac{\mathcal{A}_m}{\mathcal{A}_0} \right)}_{\Delta G \text{ devido à variação na atividade (concentração)}}$$

em que R é a constante dos gases e T a temperatura (K). $\Delta G_{\text{solvatação}}$ é a variação na energia de solvatação quando o ambiente em torno de C⁺ muda do líquido orgânico, na membrana, para a solução aquosa, fora da membrana. O termo $-RT \ln(\mathcal{A}_m/\mathcal{A}_0)$ dá a variação de energia livre quando uma espécie se difunde entre regiões com atividades (concentrações) diferentes. Na ausência de uma fronteira de fase, ΔG será sempre negativa quando uma espécie se difunde de uma região de alta atividade para uma região com atividade menor.

A solvatação favorável do íon C⁺ pela água é responsável pela força motriz que provoca a difusão de C⁺ da membrana para a solução aquosa. Quando C⁺ se difunde da membrana para a água, temos o acúmulo de carga positiva na água imediatamente adjacente à membrana. A separação entre cargas cria uma diferença de potencial elétrico (E_{externo}) através da membrana. A diferença de energia livre para o íon C⁺ nas duas fases, é $\Delta G = -nFE_{\text{externo}}$, em que F é a constante de Faraday e n é a carga do íon. No equilíbrio, a variação líquida de energia livre para a difusão de C⁺ através da fronteira da membrana tem que ser nula:

$$\underbrace{\Delta G_{\text{solvatação}} - RT \ln \left(\frac{\mathcal{A}_m}{\mathcal{A}_0} \right)}_{\Delta G \text{ decorrente da transferência entre as fases e da diferença de atividades}} + \underbrace{(-nFE_{\text{externo}})}_{\Delta G \text{ decorrente do desbalanceamento das cargas}} = 0$$

Explicitando-se E_{externo} , obtemos que a diferença de potencial elétrico através da fronteira, entre a membrana e a solução aquosa externa, na Figura 14-10b, é dada por

Diferença de potencial elétrico através da fronteira de fase entre a membrana e o analito:

$$E_{\text{externo}} = \frac{\Delta G_{\text{solvatação}}}{nF} - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{\mathcal{A}_m}{\mathcal{A}_0} \right) \quad (14-4)$$

Na fronteira entre a solução interna do eletrodo e a membrana, há também uma diferença de potencial, E_{interno} , definida de maneira semelhante àquela da Equação 14-4.

A diferença de potencial entre a solução contendo o analito externa ao eletrodo e a solução interna do eletrodo é a diferença $E = E_{\text{externo}} - E_{\text{interno}}$. Na Equação 14-4, E_{externo} depende das atividades de C⁺ na solução contendo o analito e na região da membrana próxima a sua superfície externa. O valor de E_{interno} é constante, pois a atividade de C⁺, na solução interna do eletrodo, é constante.

Contudo, a atividade de C⁺ na membrana (\mathcal{A}_m) é praticamente constante pela seguinte razão: a elevada concentração de LC⁺ na membrana está em equilíbrio com L livre e uma pequena quantidade de C⁺ na membrana. O íon hidrofóbico R⁻ é muito pouco solúvel em água e, por isso, não consegue sair da membrana. *Muito pouco* C⁺ consegue se difundir para fora da membrana, pois cada íon C⁺ que entra na fase aquosa deixa um íon R⁻ na membrana. (Essa separação de cargas é a responsável pelo aparecimento da diferença de potencial na fronteira entre as fases.) Tão logo uma pequena fração de C⁺ se difunda da membrana para a solução, ocorre o bloqueio de qualquer difusão adicional de C⁺ devido ao excesso de carga positiva na solução próxima à membrana.

Assim, a diferença de potencial entre as soluções externa e interna é

$$E = E_{\text{externo}} - E_{\text{interno}} = \frac{\Delta G_{\text{solvatação}}}{nF} - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{\mathcal{A}_m}{\mathcal{A}_0} \right) - E_{\text{interno}}$$

$$E = \underbrace{\frac{\Delta G_{\text{solvatação}}}{nF}}_{\text{Constante}} + \underbrace{\left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \mathcal{A}_o}_{\text{Constante}} - \underbrace{\left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \mathcal{A}_m}_{\text{Constante}} - \underbrace{E_{\text{interno}}}_{\text{Constante}}$$

$$\ln \frac{x}{y} = \ln x - \ln y$$

Combinando-se os termos que são constantes, vemos que a diferença de potencial através da membrana depende apenas da atividade do analito na solução externa:

$$E = \text{constante} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \mathcal{A}_o$$

Convertendo ln em log e substituindo os valores numéricos de R , T e F , obtemos uma expressão bastante útil para a diferença de potencial através da membrana:

Diferença de potencial elétrico para o eletrodo íon-seletivo:

$$E = \text{constante} + \frac{0,05916}{n} \log \mathcal{A}_o \text{ (volts a } 25^\circ\text{C)} \quad (14-5)$$

em que n é a carga do íon, que é o analito, e \mathcal{A}_o é a sua atividade na solução externa (cujo valor não é conhecido). A Equação 14-5 é aplicada a qualquer eletrodo íon-seletivo, incluindo o eletrodo de vidro para medida de pH. Se o analito for um ânion, o sinal de n deve ser negativo. Mais tarde, modificaremos a Equação 14-5 para levar em conta a presença de íons interferentes.

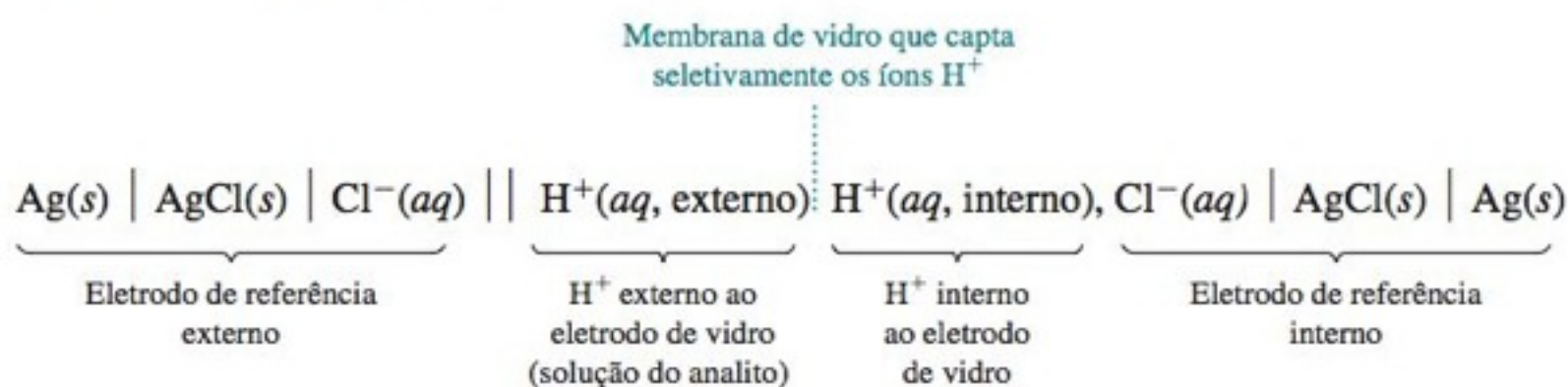
Em um eletrodo de vidro para medida de pH, uma diferença de 59,16 mV (a 25°C) corresponde a uma variação de 10 vezes na atividade do H^+ na solução contendo o analito. Como uma diferença de 10 vezes na atividade do H^+ corresponde a uma unidade de pH, uma diferença de 4,00 unidades de pH corresponde a uma diferença de potencial de $4 \times 59,16 = 237$ mV. A carga de um íon cálcio é $n = 2$, de modo que a diferença de potencial de $59,16/2 = 29,58$ mV é esperada, medida com um eletrodo seletivo ao íon cálcio, para cada variação de 10 vezes na atividade do íon Ca^{2+} no analito.

Do Apêndice A, $\ln x = (\ln 10)(\log x) = 2,303 \log x$

O número 0,05916 V é o resultado de $\frac{RT \ln 10}{F}$ a 25°C .

14-5 Medida do pH com um Eletrodo de Vidro

O **eletrodo de vidro**, usado para medir pH, é o exemplo mais comum de um *eletrodo íon-seletivo*. Um **eletrodo combinado** de pH incorpora, em um mesmo corpo, os eletrodos de vidro e de referência, como vemos na Figura 14-11. O diagrama de barras para este eletrodo pode ser escrito da seguinte maneira:



A parte do eletrodo sensível ao pH é um bulbo, ou um cone, de vidro de paredes finas, localizado na ponta dos eletrodos que são vistos nas Figuras 14-11 e 14-12. O eletrodo de referência, no lado esquerdo do diagrama de barras visto anteriormente, é o eletrodo de $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ em forma espiral no eletrodo combinado da Figura 14-11. O eletrodo de referência, do lado direito desse mesmo diagrama, é um eletrodo reto de $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ no centro do eletrodo na Figura 14-11. Os dois eletrodos de referência medem a diferença de potencial elétrico através da membrana de vidro. A ponte salina, representada por duas barras no diagrama, é o pequeno tampão poroso no lado inferior direito do eletrodo combinado da Figura 14-11.

A Figura 14-13 mostra a estrutura irregular do retículo de silicato no vidro. Átomos de oxigênio no vidro, carregados negativamente, podem se ligar a cátions que tenham um tamanho adequado. Cátions monovalentes, em especial o íon Na^+ , podem se mover lentamente através do retículo de silicato. Um esquema da seção transversal da membrana de vidro de um eletrodo de pH é mostrado na Figura 14-14. As duas superfícies externas se dilatam enquanto adsorvem água. Íons metálicos nessas regiões de *gel hidratado* na membrana se difundem para fora do vidro no sentido da solução. Concomitantemente, os íons H^+ da solução podem se difundir para dentro da membrana substituindo os íons metálicos. A reação em que o H^+ substitui os cátions no vidro é um **equilíbrio de troca iônica** (Figura

Em 1906, M. Cremer, do Instituto de Fisiologia de Munique, descobriu que uma diferença de potencial de 0,2 V se manifestava através de uma membrana de vidro com ácido em um lado e uma solução salina neutra do outro lado. Em 1908, o estudante Klemensiewicz, trabalhando com F. Haber em Karlsruhe, aperfeiçoou o eletrodo de vidro e fez a primeira titulação ácido-base, utilizando este tipo de eletrodo.¹¹

A corrente que passa através de um eletrodo de vidro é tão pequena que ele não teve utilização prática quando foi descoberto em 1906. Uma das primeiras pessoas a utilizar amplificadores a válvula para medidas de pH com um eletrodo de vidro foi um estudante de graduação na Universidade de Illinois em 1928. Este estudante, chamado W. H. Wright, tinha obtido seus conhecimentos de eletrônica através do radioamadorismo. Em 1935, Arnold Beckman, no Caltech, construiu o primeiro medidor de pH portátil a válvula, suficientemente resistente para o uso em campo. Este invento revolucionou todo o conceito de instrumentação química.¹²

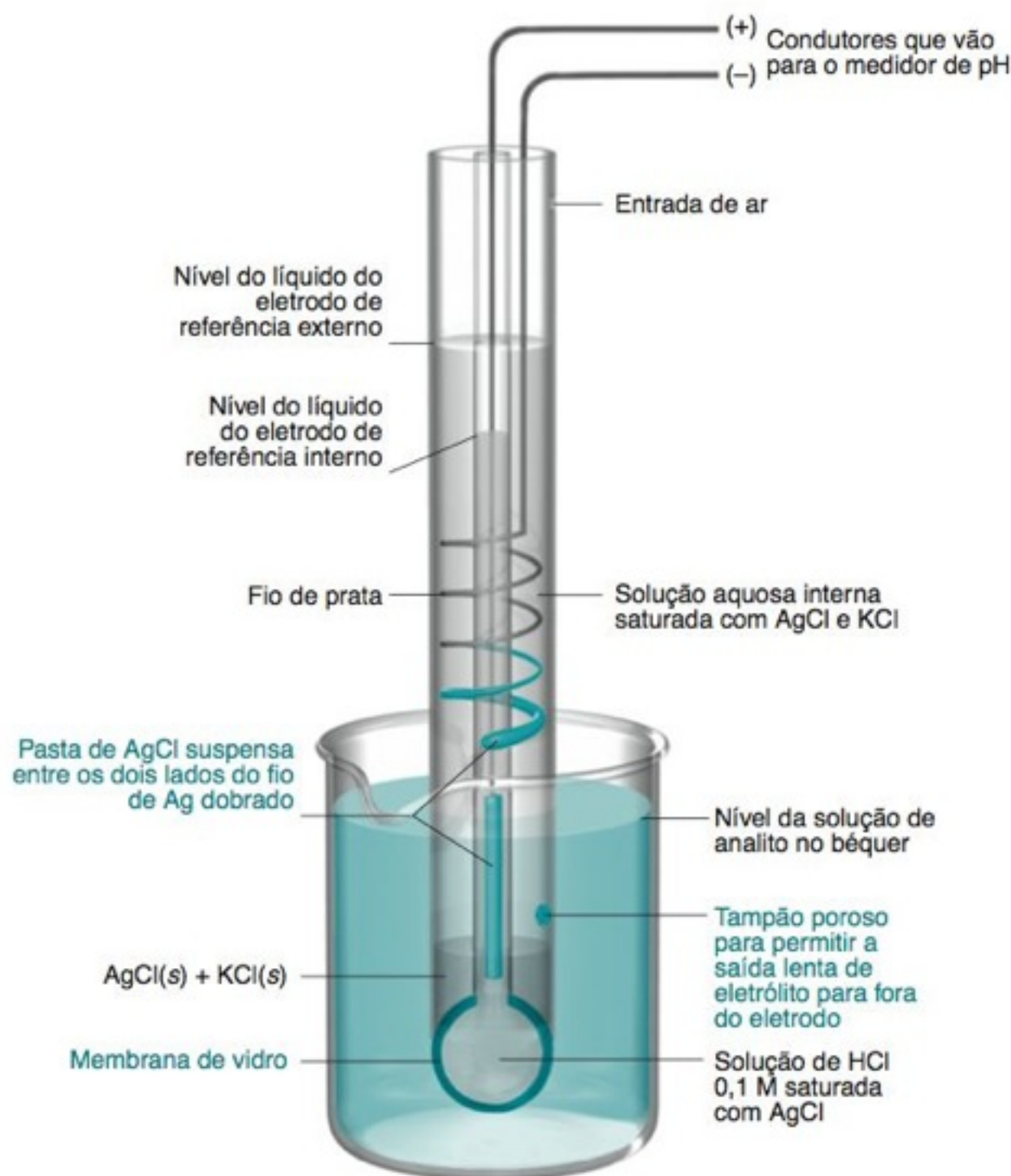


FIGURA 14-11 Diagrama de um eletrodo de vidro combinado tendo um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata. O eletrodo de vidro é imerso em uma solução de pH desconhecido, em uma profundidade tal que o tampão poroso na parte inferior direita fique abaixo da superfície do líquido. Os dois eletrodos de Ag | AgCl medem a diferença de potencial através da membrana de vidro.

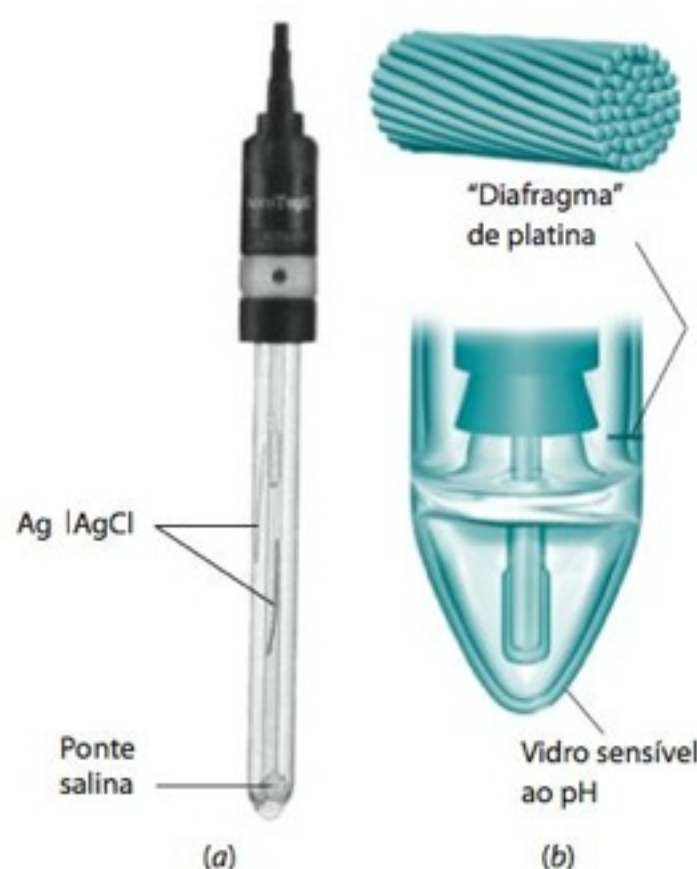


FIGURA 14-12 (a) Eletrodo de vidro combinado, onde o bulbo de vidro sensível ao pH se situa em sua parte inferior. Um tampão de cerâmica porosa (a ponte salina) conecta a solução do analito com o eletrodo de referência. Dois fios de prata revestidos com AgCl são visíveis dentro do eletrodo. [Cortesia de Fisher Scientific, Pittsburgh, PA.] (b) Um eletrodo de pH com um diafragma de platina (produzido a partir de uma fina tela de fios de Pt), considerado como sendo menos suscetível a entupimentos do que um tampão cerâmico. [W. Knappek, *Am. Lab. News*. Ed. Julho 2003, p. 14.]

14-15). O eletrodo de pH responde seletivamente aos íons H^+ porque o H^+ é o único íon que se liga significativamente à camada de gel hidratado.

Para fazermos uma medida elétrica, pelo menos alguma corrente elétrica tem que circular por todo o circuito — inclusive através da membrana do eletrodo de vidro, usado para medir pH. Estudos com trítio (o isótopo radioativo 3H) mostram que o H^+ não atravessa a membrana de vidro. Entretanto, o Na^+ pode atravessar lentamente a membrana. Uma membrana sensível ao H^+ pode ser definida como tendo duas superfícies conectadas eletricamente por meio do transporte de íons Na^+ . A resistência elétrica de uma membrana de vidro é geralmente da ordem de $10^8 \Omega$, de modo que muito pouca corrente consegue realmente fluir através dela.

A diferença de potencial entre os eletrodos de prata-cloreto de prata, interno e externo, na Figura 14-11, depende da concentração do íon cloreto em cada compartimento do

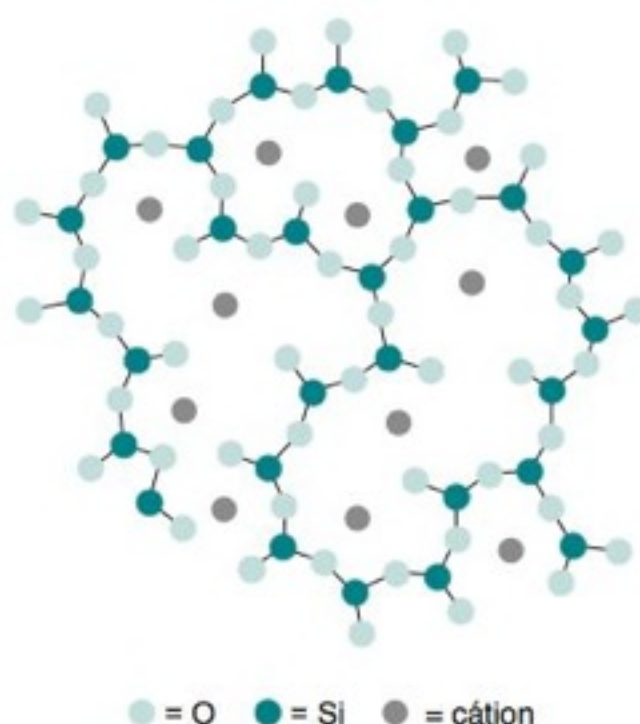


FIGURA 14-13 Diagrama esquemático da estrutura do vidro, que consiste em um retículo irregular de moléculas de SiO_4 , tetraédricas, ligadas através de átomos de oxigênio. Cátions como Li^+ , Na^+ , K^+ e Ca^{2+} são coordenados aos átomos de oxigênio. O retículo de silicato não é plano. Este diagrama é uma projeção de cada um dos tetraedros, no plano desta página. [Adaptado de G. A. Perley, "Glasses for Measurement of pH", *Anal. Chem.* 1949, 21, 394.]

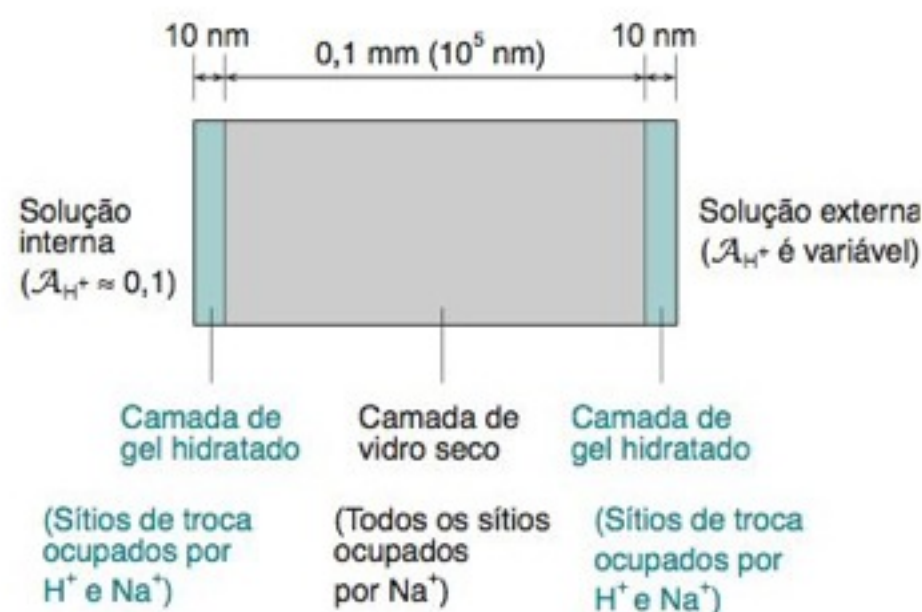


FIGURA 14-14 Diagrama esquemático mostrando uma seção transversal da membrana de vidro de um eletrodo de pH.

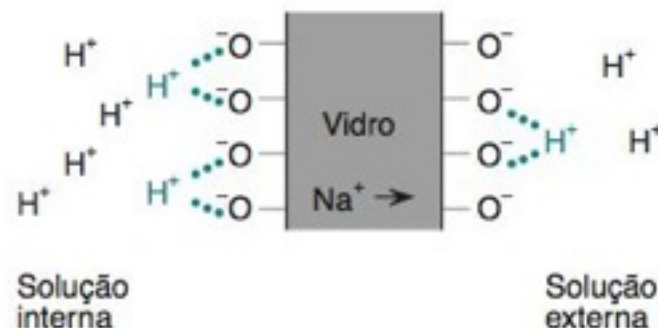


FIGURA 14-15 Equilíbrios de troca iônica nas superfícies interna e externa da membrana de vidro: o H^+ desloca os cátions metálicos ligados aos átomos de oxigênio negativamente carregados. O pH da solução interna é fixo. À medida que o pH da solução externa (a amostra) varia, a diferença de potencial elétrico através da membrana de vidro também se modifica.

eletrodo e da diferença de potencial através da membrana de vidro. Como a $[Cl^-]$ é fixa em cada compartimento do eletrodo e como a concentração de H^+ é fixa no interior da membrana de vidro, a única variável é o pH da solução de analito situada do lado de fora da membrana de vidro. A Equação 14-5 estabelece que *o potencial de um eletrodo de pH ideal varia de 59,16 mV a cada variação da atividade do analito que corresponde, a 25°C, a uma unidade de pH*.

A resposta de eletrodos de vidro reais pode ser descrita por uma equação semelhante a de Nernst

$$\begin{aligned} \text{Resposta do} \quad E &= \text{constante} + \beta(0,059\,16) \log \mathcal{A}_{H^+}(\text{externa}) \\ \text{eletrodo de vidro:} \quad E &= \text{constante} - \beta(0,059\,16) \text{pH}(\text{externa}) \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \end{aligned} \quad (14-6)$$

O valor de β , a *eficiência eletromotriz*, é próximo de 1,00 (geralmente $> 0,98$). Medimos os valores da constante e de β quando calibramos o eletrodo com soluções de pH conhecido.

Calibração do Eletrodo de Vidro

Um eletrodo de pH deve ser calibrado com duas (ou mais) soluções-tampão-padrões, selecionadas de tal forma que o pH da amostra desconhecida fique dentro da faixa dos padrões. Os padrões descritos na Tabela 14-3 são exatos a $\pm 0,01$ unidade de pH.¹³

Quando calibramos um eletrodo com tampões-padrão diferentes, medimos a diferença de potencial elétrico para o eletrodo em cada um desses tampões (Figura 14-16). O pH do tampão S1 é pH_{S1} e a diferença de potencial medida neste eletrodo é E_{S1} . Para o tampão S2 o pH será pH_{S2} e a diferença de potencial medida E_{S2} . A equação da reta que passa pelos dois pontos obtidos com os padrões é

$$\frac{E - E_{S1}}{pH - pH_{S1}} = \frac{E_{S2} - E_{S1}}{pH_{S2} - pH_{S1}} \quad (14-7)$$

O coeficiente angular da reta é $\Delta E/\Delta pH = (E_{S2} - E_{S1})/(pH_{S2} - pH_{S1})$, cujo valor é 59,16 mV por unidade de pH, a 25°C, para um eletrodo ideal e $\beta(59,16)$ mV/unidade de pH para um eletrodo real, em que β é o fator de correção na Equação 14-6.

Para medirmos o pH de uma amostra desconhecida, medimos a diferença de potencial para essa amostra com o eletrodo calibrado e encontramos o valor de pH por substituição na Equação 14-7.

$$\frac{E_{\text{desconhecido}} - E_{S1}}{pH_{\text{desconhecido}} - pH_{S1}} = \frac{E_{S2} - E_{S1}}{pH_{S2} - pH_{S1}} \quad (14-8)$$

Os medidores modernos de pH funcionam como “caixas pretas” realizando esses cálculos automaticamente através da aplicação das Equações 14-7 e 14-8 e mostrando diretamente o pH.

Antes de usarmos um eletrodo de pH devemos verificar se a entrada de ar próxima à parte superior do eletrodo visto na Figura 14-11 não está fechada. (Esse orifício deve ser fechado quando o eletrodo é guardado para evitar a evaporação da solução interna do eletrodo de referência.) Lavamos o eletrodo com água destilada e depois *secamos*, cuidadosamente, com um lenço de papel que não solte fibras. Não se deve *esfregar* o eletrodo, pois isso pode fazer com que o vidro fique carregado eletrostaticamente.

O número 0,059 16 V é (RT/F) , em que R é a constante dos gases, T é a temperatura e F a constante de Faraday.

Um eletrodo de pH **tem** que ser calibrado antes de ser usado. Ele deve ser calibrado a cada, aproximadamente, 2 h de uso contínuo.

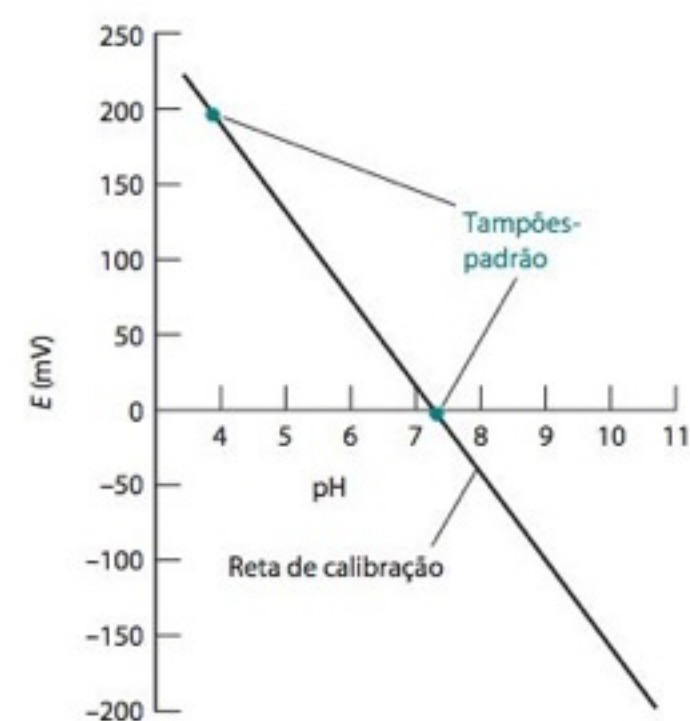


FIGURA 14-16 Calibração através de dois pontos de um eletrodo de pH.

TABELA 14-3 Valores de pH de tampões do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos EUA (NIST)

Temperatura (°C)	Tetraoxalato de potássio 0,05 m (1)	Hidrogenotartarato de potássio saturado (25°C) (2)	Di-hidrogenocitrato de potássio 0,05 m (3)	Hidrogenoftalato de potássio 0,05 m (4)	MOPSO 0,08 m NaMOPSO 0,08 m NaCl 0,08 m (5)
0	1,667	—	3,863	4,003	7,268
5	1,666	—	3,840	3,999	7,182
10	1,665	—	3,820	3,998	7,098
15	1,669	—	3,802	3,999	7,018
20	1,672	—	3,788	4,002	6,940
25	1,677	3,557	3,776	4,008	6,865
30	1,681	3,552	3,766	4,015	6,792
35	1,688	3,549	3,759	4,024	6,722
37	—	3,548	3,756	4,028	6,695
40	1,694	3,547	3,753	4,035	6,654
45	1,699	3,547	3,750	4,047	6,588
50	1,706	3,549	3,749	4,060	6,524
55	1,713	3,554	—	4,075	—
60	1,722	3,560	—	4,091	—
70	—	3,580	—	4,126	—
80	—	3,609	—	4,164	—
90	—	3,650	—	4,205	—
95	—	3,674	—	4,227	—

NOTA: *m* significa molalidade. As massas utilizadas nas preparações dos tampões descritas a seguir são massas aparentes, medidas ao ar.

No preparo de soluções-tampão é essencial o uso de reagentes de alta pureza e de água recém-distilada, ou deionizada, com resistividade superior a 2 000 ohm · m. Soluções tendo pH 6, ou acima, devem ser armazenadas em frascos plásticos, preferencialmente com um tubo secador contendo NaOH para prevenir a entrada de dióxido de carbono atmosférico. Elas conservam a sua integridade por 2-3 semanas, ou um pouco mais, quando guardadas em um refrigerador. Os reagentes, para preparação dos tampões nessa tabela, estão disponíveis como Reagentes de Referência Padrão do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos EUA (NIST) <http://ts.nist.gov/srm>. Padrões de pH para D₂O e soluções orgânicas aquosas podem ser encontrados em P. R. Mussini, T. Mussini e S. Rondinini, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 1007.

1. Tetraoxalato de potássio (KHC₂O₄ · H₂C₂O₄) 0,05 m. Dissolver 12,71 g de tetraoxalato de potássio desidratado (Material de Referência Padrão usado sem secagem) em 1 kg de água. Valores de pH em P. M. Juusola, J. I. Partanen, K. P. Vahteristo, P. O. Minkinen e A. K. Covington, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 973. / 12

2. Hidrogenotartarato de potássio saturado (25°C), KHC₄H₄O₆. Um excesso do sal é agitado com água e a solução pode ser armazenada sem outras manipulações. Antes do uso, a solução deve ser filtrada ou decantada a uma temperatura entre 22°C e 28°C.

3. Di-hidrogenocitrato de potássio 0,05 m, KH₂C₆H₅O₇. Dissolver 11,41 g do sal em 1 L de solução, a 25°C.

4. Hidrogenoftalato de potássio 0,05 m. Embora normalmente não seja necessário, os cristais deste sal podem ser aquecidos a 100°C por 1 h e, então, esfriados em um dessecador. A 25°C, 10,12 g de C₆H₄(CO₂H)(CO₂K) são dissolvidos em água, e a solução é diluída até 1 L.

5. MOPSO (ácido (3-N-morfolino)-2-hidroxipropanossulfônico, Tabela 8-2) 0,08 m, sal de sódio de MOPSO 0,08 m e NaCl 0,08 m. Tampões com valores 5 e 7 são recomendados para padronização de dois pontos de eletrodos de medidas de pH em fluidos fisiológicos. O MOPSO é recristalizado duas vezes em etanol a 70% em massa e seco a 50°C, sob vácuo, por 24 h. O NaCl é aquecido a 110°C por 4 h. O Na⁺MOPSO⁻ pode ser preparado por neutralização do MOPSO com solução de NaOH padrão. O sal de sódio também está disponível como um Reagente de Referência Padrão. Dissolver 18,00 g de MOPSO, 19,76 g de Na⁺MOPSO⁻ e 4,674 g de NaCl em 1,000 kg de H₂O.

Desafio Use a Equação 14-6 para mostrar que o potencial do eletrodo de vidro muda de 1,3 mV quando \mathcal{A}_{H^+} muda de 5,0%. Mostre que 1,3 mV = 0,02 unidade de pH.

Moral: Uma pequena incerteza na diferença de potencial (1,3 mV) ou no pH (0,02 unidade) corresponde a uma grande incerteza (5%) na concentração do analito. Incertezas semelhantes surgem em outras medidas potenciométricas.

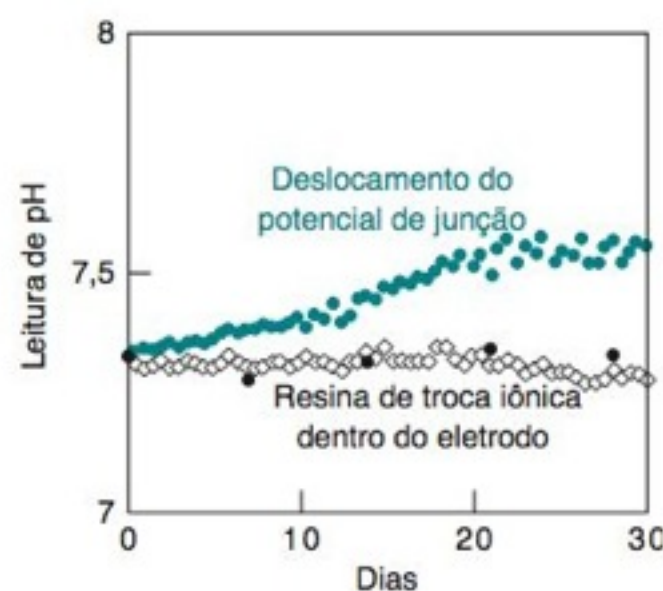


FIGURA 14-17 Os círculos cheios coloridos mostram o deslocamento no pH aparente de um fornecimento de uma água industrial, de baixa condutividade elétrica, monitorada continuamente por meio de um único eletrodo. Medidas individuais feitas com um eletrodo recém-calibrado (círculos negros) demonstram que o pH não está se deslocando. O deslocamento é atribuído a uma pequena retenção nos poros da membrana do eletrodo com AgCl(s). Quando uma resina trocadora de cátions é colocada dentro do eletrodo de referência, próxima a membrana porosa, o Ag(l) era retido pela resina e não precipitava. Esse eletrodo fornecia a leitura livre de deslocamento, representada pelos losangos vazios. [De S. Ito, H. Hachiya, K. Baba, Y. Asano e H. Wada, "Improvement of the Ag | AgCl Reference Electrode and Its Application to pH Measurement", *Talanta* **1995**, 42, 1685.]

TABELA 14-3 (continuação) Valores de pH de tampões do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos EUA (NIST)

Di-hidrogenofosfato de potássio 0,025 m Hidrogenofosfato dissódico 0,025 m (6)	HEPES 0,08 m NaHEPES 0,08 m NaCl 0,08 m (7)	Di-hidrogenofosfato de potássio 0,008 695 m Hidrogenofosfato dissódico 0,030 43 m (8)	Bórax 0,01 m (9)	Bicarbonato de sódio 0,025 m Carbonato de sódio 0,025 m (10)
6,984	7,853	7,534	9,464	10,317
6,951	7,782	7,500	9,395	10,245
6,923	7,713	7,472	9,332	10,179
6,900	7,645	7,448	9,276	10,118
6,881	7,580	7,429	9,225	10,062
6,865	7,516	7,413	9,180	10,012
6,853	7,454	7,400	9,139	9,966
6,844	7,393	7,389	9,102	9,925
6,840	7,370	7,385	9,088	9,910
6,838	7,335	7,380	9,068	9,889
6,834	7,278	7,373	9,038	9,856
6,833	7,223	7,367	9,011	9,828
6,834	—	—	8,985	—
6,836	—	—	8,962	—
6,845	—	—	8,921	—
6,859	—	—	8,885	—
6,877	—	—	8,850	—
6,886	—	—	8,833	—

6. Hidrogenofosfato dissódico 0,025 m e di-hidrogenofosfato de potássio 0,025 m. É melhor que os sais sejam usados quando estão anidros. Para isso, cada um dos sais deve ser aquecido por 2 h, a 120°C, e esfriado em um dessecador, pois eles são ligeiramente higroscópicos. Deve-se evitar o uso de altas temperaturas no processo de secagem, de modo a prevenir a formação de polifosfatos. Dissolver 3,53 g de Na_2HPO_4 e 3,39 g de KH_2PO_4 em água para preparar 1 L de solução, a 25°C.

7. HEPES (ácido N-2-hidroxietilpiperazino-N'-2-etanossulfônico, Tabela 8-2) 0,08 m, sal de sódio do HEPES 0,08 m e NaCl 0,08 m. Tampões 5 e 7 são recomendados para padronização de dois pontos de eletrodos para a medida de pH de líquidos de interesse biológico. O HEPES é recristalizado duas vezes em etanol 80% em massa e aquecido a 50°C, sob vácuo, por 24 h. O NaCl é aquecido a 110°C por 4 h. $\text{Na}^+\text{HEPES}^-$ pode ser preparado pela neutralização do HEPES com NaOH padrão. O sal de sódio também está disponível como Reagente Padrão de Referência. Dissolver 19,04 g de HEPES, 20,80 g de $\text{Na}^+\text{HEPES}^-$ e 4,674 g de NaCl em 1,000 kg de H_2O .

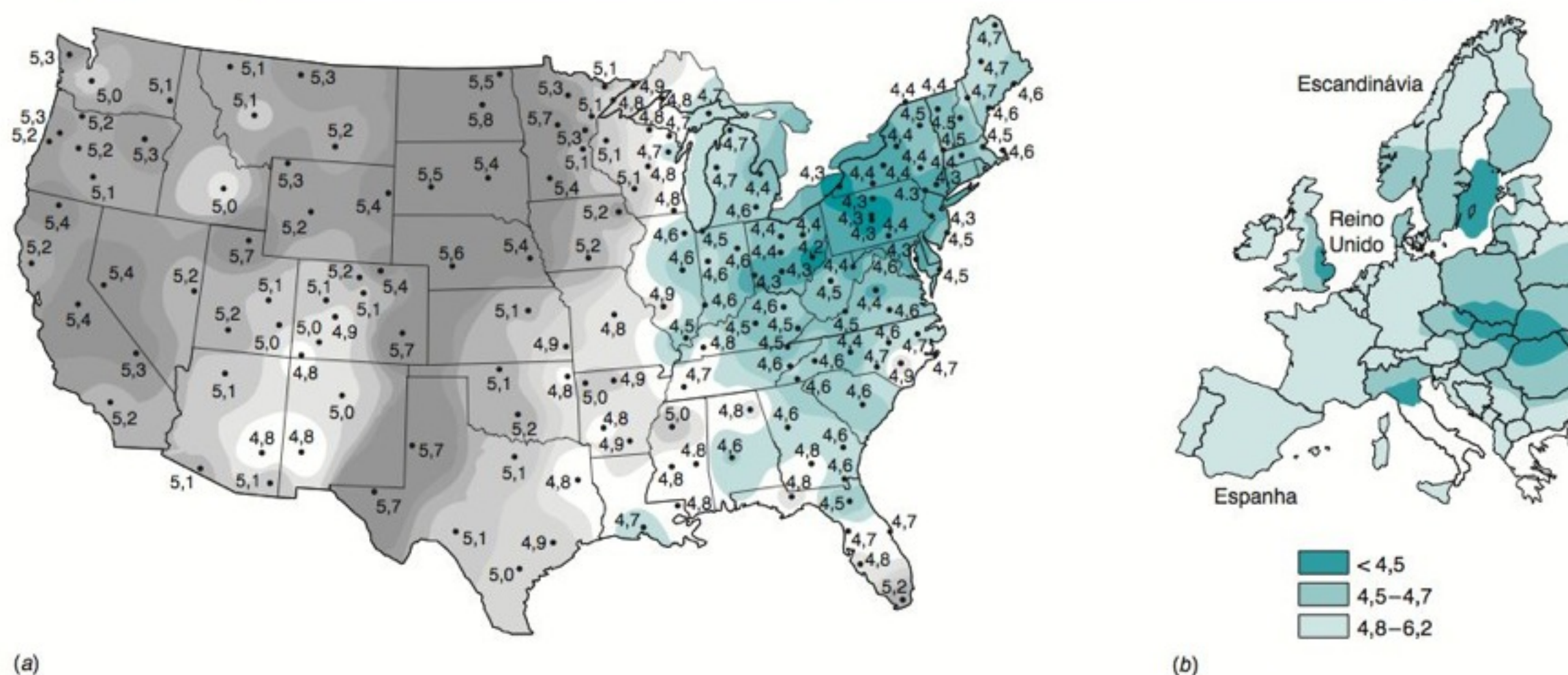
8. Di-hidrogenofosfato de potássio 0,008 695 m, hidrogenofosfato dissódico 0,030 43 m. Preparação semelhante ao Tampão 6; dissolver 1,179 g de KH_2PO_4 e 4,30 g de Na_2HPO_4 em água para obter 1 L de solução, a 25°C.

9. Tetraborato de sódio decaidratado 0,01 m. Dissolver 3,80 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ em água para obter 1 L de solução. Essa solução de bórax é particularmente sensível a variações de pH devido à absorção de dióxido de carbono e, por isso, deve ser protegida, adequadamente, do contato com o ar.

10. Bicarbonato de sódio 0,025 m e carbonato de sódio 0,025 m. O Na_2CO_3 , com grau padrão primário, é aquecido a 250°C por 90 min e armazenado sobre CaCl_2 e Drierita. O NaHCO_3 , grau padrão primário, é seco à temperatura ambiente por 2 dias sobre peneira molecular e Drierita. O NaHCO_3 não deve ser aquecido, pois se decompõe formando Na_2CO_3 . Dissolver 2,092 g de NaHCO_3 e 2,640 g de Na_2CO_3 em 1 L de solução, a 25°C.

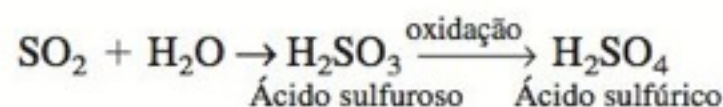
FONTES: R. G. Bates, *J. Res. Natl. Bureau Stds.* **1962**, 66A, 179; B. R. Staples e R. G. Bates, *J. Res. Natl. Bureau Stds.* **1969**, 73A, 37. Dados sobre HEPES e MOPSO de Y. C. Wu, P. A. Berezansky, D. Feng e W. F. Koch, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1084 e D. Feng, W. F. Koch, Y. C. Wu, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1400. Instruções para preparar algumas destas soluções são de G. Mattock em C. N. Reilley, ed., *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation* (New York: Wiley, 1963) Vol. 2, p. 45. Veja também R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice*, 2nd. Ed. (New York: Wiley, 1973), Chap. 4.

Para calibrar o eletrodo, mergulhamos o eletrodo em uma solução-tampão-padrão, cujo pH é próximo de 7, e deixamos que o eletrodo entre equilíbrio, com agitação, por pelo menos um minuto. Seguindo as instruções do fabricante, devemos acionar uma tecla, normalmente assinalada como “calibração” ou “leitura” no caso de um instrumento controlado por microprocessador, ou ajustar a leitura de um medidor analógico, de modo que o instrumento indique o valor de pH do tampão-padrão que está sendo usado. O eletrodo deve ser então lavado com água, seco com papel adequado, e mergulhado em um segundo padrão, cujo pH difere de, pelo menos, 7 unidades de pH do primeiro padrão. Entramos com o valor do segundo tampão no medidor. Finalmente, mergulhamos o eletrodo na solução, cujo pH queremos determinar, agitamos o líquido, esperamos a estabilização da leitura, e lemos no instrumento o valor do pH.



(a) pH da chuva nos Estados Unidos em 2001. Quanto menor o pH, mais ácida a água. [De National Atmospheric Deposition Program (NRSP-3)/National Trends Network (2002). Illinois State Water Survey, 2004 Griffith Dr. Champaign, IL 61820. Veja também <http://nadps.sws.uiuc.edu> e www.epa.gov/acidrain.]
(b) pH da chuva na Europa. Valores para Itália e Grécia não são relatados. [De H. Rodhe, F. Dentener e M. Schultz, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 4382.]

Os produtos de combustão, liberados por automóveis e pelas indústrias, incluem óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre, que podem reagir com a água na atmosfera produzindo ácidos.¹⁴



A chuva ácida na América do Norte é mais acentuada na região leste, onde sopram ventos provenientes de regiões com muitas usinas termoeletricas a carvão. No período de três anos, entre 1995 e 1997, depois que as emissões de SO_2 foram limitadas por uma nova legislação, houve uma redução de 10 a 25% no teor de SO_4^{2-} e H^+ nas precipitações no leste dos Estados Unidos.¹⁵

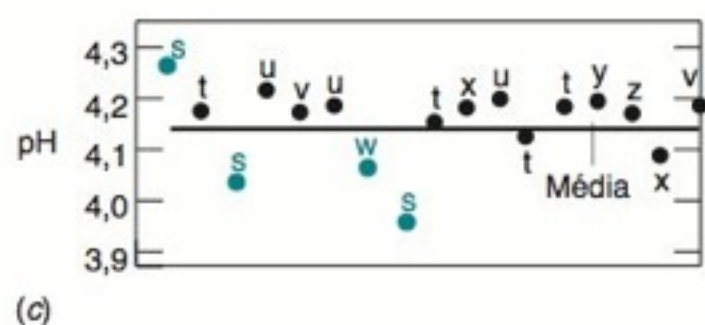
Em todo o mundo, a chuva ácida causa sérios danos em lagos e florestas. O monitoramento de pH na água da chuva é um dos componentes importantes nos programas para medida e redução da produção de chuva ácida.

Para identificar e corrigir os erros sistemáticos nas medidas de pH da água de chuva, foi feito um estudo cuidadoso em 17 laboratórios.¹⁶ Oito amostras foram distribuídas para cada um dos laboratórios, juntamente com instruções sobre a maneira de realizar as medidas de pH. Cada laboratório usou dois tampões para padronizar os medidores de pH. Dezesesseis laboratórios mediram com sucesso o pH da Amostra A (dentro de $\pm 0,02$ unidade de pH) como sendo 4,008 a 25°C. Em um dos laboratórios, em que o valor desta medida foi 0,04 unidade de pH mais baixa,

constatou-se a existência de um tampão comercial para padronização fora de suas características normais.

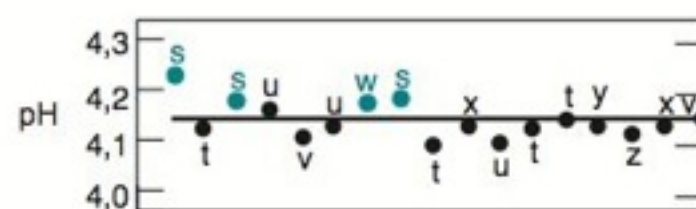
A figura (c) mostra resultados típicos para o pH da água de chuva. A média das 17 medidas é dada pela linha horizontal em pH 4,14, e as letras s, t, u, v, w, x, y, z identificam os tipos de eletrodos de pH usados nas medidas. Os tipos s e w tiveram erros sistemáticos relativamente grandes. O eletrodo do tipo s era um eletrodo combinado (Figura 14-11), cujo eletrodo de referência tinha uma junção líquida com área excepcionalmente grande. O eletrodo tipo w tinha um eletrodo de referência preenchido com um gel.

Uma hipótese foi que as variações no potencial de junção líquida (Seção 14-3), causavam variações entre as medidas de pH. Os tampões-padrões possuem forças iônicas geralmente de 0,05 M a 0,1 M, enquanto as amostras de água de chuva têm forças iônicas duas ou mais ordens de grandeza menores. Para testar a hipótese de que o potencial de junção causava erros sistemáticos, usou-se uma solução de HCl 2×10^{-4} M como um padrão de pH no lugar de tampões com força iônica alta. A figura (d), vista a seguir, apresenta os bons resultados que foram obtidos em todos os laboratórios, com exceção do primeiro laboratório. O desvio-padrão das 17 medidas foi reduzido de 0,077 unidade de pH (com o tampão-padrão) para 0,029 unidade de pH (com o padrão de HCl). Concluiu-se que o potencial de junção causava a maioria das diferenças entre as medidas feitas em laboratórios diferentes, e que um padrão com força iônica baixa é apropriado para medidas de pH de água de chuva.^{17,18}



(c)

(c) pH da água de chuva de amostras idênticas medido em 17 laboratórios diferentes usando tampões-padrões para calibração. As letras representam os diferentes tipos de eletrodos de pH.



(d)

(d) pH da água de chuva medido usando-se uma solução de HCl , com força iônica baixa, para calibração.

Os eletrodos de vidro devem ser estocados em solução aquosa para evitar a desidratação da membrana de vidro. Idealmente, a solução deve ser semelhante àquela existente no compartimento de referência do eletrodo. Caso o eletrodo seque, ele pode ser recondicionado ficando de molho em solução ácida diluída por várias horas. Se o eletrodo vai ser usado em pH superior a 9, ele deve ser previamente “molhado” com um tampão de pH alto. (O eletrodo de pH com transistor de efeito de campo, descrito na Seção 14-8, deve ser estocado seco. Antes de ser usado, ele deve ser esfregado suavemente com uma escova de pelos macios e mergulhado em um tampão de pH 7 por 10 minutos.)

Se a resposta do eletrodo se tornar lenta ou se o eletrodo não puder ser calibrado adequadamente, tentamos recuperá-lo mergulhando-o em uma solução de HCl 6 M, seguido por uma lavagem com água. Como último recurso, mergulhamos o eletrodo, por 1 minuto, em uma solução aquosa de bifluoreto de amônio, NH_4HF_2 , a 20% em massa, contida em um béquer de plástico. Essa solução dissolve o vidro e faz com que surja uma nova superfície. Lavamos o eletrodo com água e tentamos calibrá-lo novamente. Evitamos o contato com o bifluoreto de amônio, pois este produz queimaduras tão dolorosas quanto o HF.

Erros na Medida do pH

1. **Padrões.** Uma medida de pH não pode ser mais exata que os padrões disponíveis, geralmente exatos dentro de $\pm 0,01$ unidade de pH.
2. **Potencial de junção.** Existe um *potencial de junção* na membrana, próxima à parte inferior do eletrodo na Figura 14-11. Se a composição iônica da solução contendo o analito é diferente da composição do tampão-padrão, o potencial de junção vai variar, *mesmo que o pH das duas soluções seja igual* (Boxe 14-1). Esse efeito produz uma incerteza de pelo menos $\sim 0,01$ unidade de pH.
3. **Deslocamento no potencial de junção.** A maioria dos eletrodos combinados tem um eletrodo de referência de Ag | AgCl contendo solução saturada de KCl. Mais de 350 mg de prata por litro se dissolvem na solução de KCl (principalmente como AgCl_4^{3-} e AgCl_3^{2-}). Na membrana porosa, que separa as soluções interna e externa, o KCl está diluído e o AgCl pode precipitar. Se a solução do analito contém um agente redutor, Ag(s) pode precipitar também na membrana. Esses dois efeitos modificam o potencial de junção provocando um deslocamento lento no valor de pH no visor do instrumento, durante um período grande de tempo (círculos cheios coloridos na Figura 14-17). Este erro pode ser corrigido recalibrando-se o eletrodo a cada 2 h.
4. **Erro do sódio.** Quando a concentração de $[\text{H}^+]$ é muito baixa e a concentração de $[\text{Na}^+]$ é alta, o eletrodo responde ao Na^+ e o pH medido é menor que o pH verdadeiro. Esta fonte de erro é conhecida como **erro do sódio**, ou **erro alcalino** (Figura 14-18).
5. **Erro ácido.** Em meio ácido forte, o pH medido é maior que o pH verdadeiro talvez porque a superfície do vidro está saturada com H^+ e não pode ser protonada em mais nenhum sítio (Figura 14-18).
6. **Tempo para atingir o equilíbrio.** Decorre algum tempo para que um eletrodo entre em equilíbrio com uma solução. Uma solução bem tamponada, com agitação adequada, precisa de ~ 30 s para atingir o equilíbrio. Uma solução mal tamponada (por exemplo, próximo ao ponto de equivalência de uma titulação) precisa de muitos minutos.
7. **Hidratação do vidro.** Um eletrodo seco deve ser imerso por várias horas antes que ele responda corretamente ao H^+ .
8. **Temperatura.** Um medidor de pH deve ser calibrado na mesma temperatura em que a medida será feita.
9. **Limpeza.** Se um eletrodo tiver sido exposto a um líquido de natureza hidrofóbica, tal como um óleo, deve ser lavado com um solvente que dissolva este líquido e depois bem acondicionado em solução aquosa. Uma leitura de um eletrodo inadequadamente lavado pode demorar horas até que o eletrodo volte a se equilibrar com a solução aquosa.

Os erros 1 e 2 limitam a exatidão da medida do pH com o eletrodo de vidro para, no máximo, $\pm 0,02$ unidade de pH. As medidas de *diferenças* de valor de pH entre soluções, podem ser exatas em torno de $\pm 0,002$ unidade de pH. Entretanto, o conhecimento do verdadeiro valor do pH continuará sendo, no mínimo, uma ordem de grandeza mais incerto. Uma incerteza de $\pm 0,02$ unidade de pH corresponde a uma incerteza de ± 5 na \mathcal{A}_{H^+} .

O eletrodo de vidro não deve permanecer fora d'água (ou em um solvente não aquoso) além do tempo estritamente necessário.

O valor aparente de pH variará se a composição iônica do analito se modificar, mesmo quando o valor real de pH é constante.

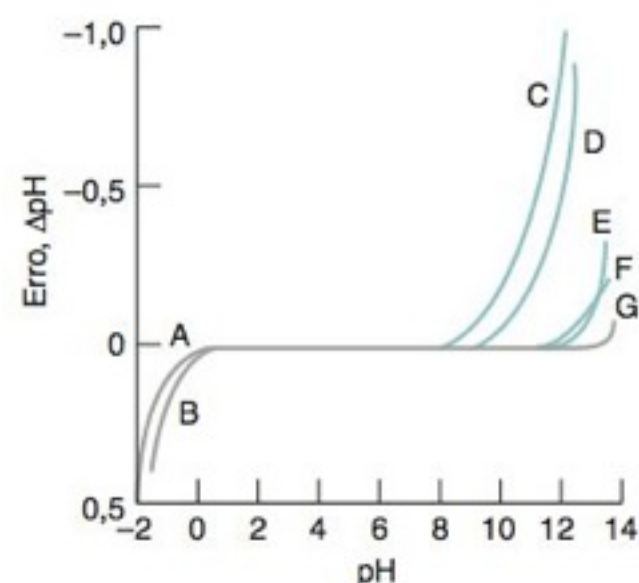


FIGURA 14-18 Erros ácido e alcalino de alguns eletrodos de vidro. A: Corning 015, H_2SO_4 . B: Corning 015, HCl. C: Corning 015, Na^+ 1 M. D: Beckman-GP, Na^+ 1 M. E: L&N Black Dot, Na^+ 1 M. F: Beckman Tipo E, Na^+ 1 M. G: eletrodo Ross.¹⁹ [De R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice*, 2nd ed. (New York: Wiley, 1973). Os dados do eletrodo Ross são do manual de instruções da Orion, *Ross pH Electrode Instruction Manual*.]

TABELA 14-4 Informações para cuidados de pacientes em estado crítico

Função	Analito
Condução	K ⁺ , Ca ²⁺
Contração	Ca ²⁺ , Mg ²⁺
Nível de energia	Glicose, P _{O₂} , lactato, hematócrito
Ventilação	P _{O₂} , P _{CO₂}
Perfusão	Lactato, SO ₂ %, hematócrito
Ácido-base	pH, P _{CO₂} , HCO ₃ ⁻
Osmolalidade	Na ⁺ , glicose
Balanço de eletrólitos	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
Função renal	Ureia do sangue, nitrogênio, creatinina

FONTE: C. C. Young, "Evolution of Blood Chemistry Analyzers Based on Ion Selective Electrodes," J. Chem. Ed. 1997, 74, 177.

Nos EUA são feitas mais de 200 milhões de análises clínicas do íon K⁺ por ano com eletrodos íon-seletivos.

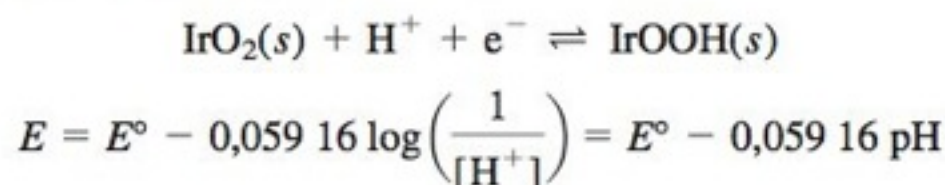
Os íons do analito têm que estabelecer um equilíbrio de troca iônica na superfície da membrana íon-seletiva. Outros íons, capazes de se ligar ao mesmo sítio, interferem na medida.

O eletrodo íon-seletivo responde ao Pb²⁺ e com uma resposta menor às espécies Pb(OH)⁺ ou Pb(CO₃)₂(aq).

Existem Outros Eletrodos de pH Além do Eletrodo de Vidro

Eletrodos de vidro são os mais comuns, mas não são os únicos para medidas de pH. Eletrodos de pH de estado sólido baseados no transistor de efeito de campo são descritos no final deste capítulo. Eletrodos íon-seletivos de base líquida para medidas de H⁺ são descritos na Seção 14-6.

Uma camada de IrO₂ anidro, formada pela oxidação de um fio de irídio, responde ao pH através de uma meia-reação que pode ser²⁰



Outros eletrodos de óxidos metálicos foram usados em condições extremas. Por exemplo, um eletrodo de ZnO₂ pode medir pH acima de 300°C.²¹

A sonda espacial *Phoenix Mars Lander* descrita na abertura deste capítulo tinha dois eletrodos íon-seletivos de base líquida em cada Laboratório de Química Úmida para medida de pH do solo de Marte em suspensão aquosa. Não se tinha certeza se esses eletrodos iriam sobreviver às temperaturas e pressões encontradas durante a missão, de modo que um robusto eletrodo de pH de IrO₂ também estava presente. O eletrodo de IrO₂ permanece exato em pH > 9, uma condição em que eletrodos íon-seletivos não davam resposta.

14-6 Eletrodos Íon-Seletivos^{22,23}

Um paciente em estado de saúde crítico é transportado para o setor de emergência, e o médico responsável precisa rapidamente obter informações químicas sobre o sangue do paciente para chegar a um diagnóstico. Os analitos na Tabela 14-4 fazem parte do perfil químico do sangue de quem se encontra em estado de saúde crítico. Todos os analitos da tabela podem ser determinados por métodos eletroquímicos. Eletrodos íon-seletivos são os escolhidos para fazerem-se as determinações de Na⁺, K⁺, Cl⁻, pH e P_{CO₂}. O teste conhecido nos EUA como "Chem 7" é responsável por mais de 70% dos testes realizados em laboratório nos hospitais americanos. Esse teste mede Na⁺, K⁺, Cl⁻, CO₂ total, glicose, ureia e creatinina, e quatro dessas determinações são feitas através de eletrodos íon-seletivos.

A maioria dos eletrodos íon-seletivos se enquadra em uma das seguintes categorias:

1. *Membranas de vidro* para H⁺ e certos cátions monovalentes
2. *Eletrodos de estado sólido* baseados em cristais de sais inorgânicos ou, recentemente, em polímeros condutores
3. *Eletrodos de base líquida* com uma membrana de polímero hidrofóbico saturada com um líquido trocador de íons hidrofóbico
4. *Eletrodos compostos* com um eletrodo seletivo a uma determinada espécie recoberto por uma membrana capaz de separar essa espécie de outras, ou de produzir a espécie através de uma reação química.

Lembrete: Como Funcionam os Eletrodos Íon-Seletivos

Na Figura 14-10, os íons, correspondentes ao analito, entram em equilíbrio com os sítios de troca iônica na superfície externa de uma membrana íon-seletiva. A difusão dos íons, correspondentes ao analito, para fora da membrana, causa um ligeiro desbalanceamento de carga (uma diferença de potencial elétrico) através da interface entre a membrana e a solução do analito. Variações na concentração do íon, que corresponde ao analito na solução, modificam a diferença de potencial elétrico na fronteira externa da membrana íon-seletiva. Por meio de uma curva de calibração, podemos relacionar a diferença de potencial medida com a concentração do analito em solução.

Um eletrodo íon-seletivo responde à atividade do *analito livre*, ou seja, aquele que não se encontra sob forma complexada. Por exemplo, quando a concentração de Pb²⁺ em água de torneira em pH 8 foi determinada com um eletrodo íon-seletivo suficientemente sensível, o resultado foi [Pb²⁺] = 2 × 10⁻¹⁰ M.²⁴ Quando o teor de chumbo na mesma água de torneira foi determinado por espectrometria de massa acoplado indutivamente com plasma (Seção 20-6), o resultado foi mais do que 10 vezes maior: 3 × 10⁻⁹ M. A discrepância ocorreu porque o plasma indutivamente acoplado mede *todo* o chumbo presente, enquanto o eletrodo íon-

seletivo mede apenas o Pb^{2+} livre. Em água de torneira com pH 8, a maior parte do chumbo está complexada com CO_3^{2-} , OH^- e outros ânions. Quando o pH da água foi ajustado para 4, o Pb^{2+} dissociou-se de seus complexos e a concentração indicada pelo eletrodo íon-seletivo foi de 3×10^{-9} M – o mesmo valor determinado por plasma indutivamente acoplado.

Coeficiente de Seletividade

Nenhum eletrodo consegue responder exclusivamente a um único tipo de íon, mas o eletrodo de pH de vidro está entre os mais seletivos. O íon sódio é a principal espécie interferente, e seu efeito na leitura do pH é apenas significativo quando $[H^+] \lesssim 10^{-12}$ M e $[Na^+] \gtrsim 10^{-2}$ M (Figura 14-18).

Um eletrodo usado para a medição de um íon A também pode responder para o íon X. O **coeficiente de seletividade** fornece a resposta relativa do eletrodo para diferentes espécies com a mesma carga:

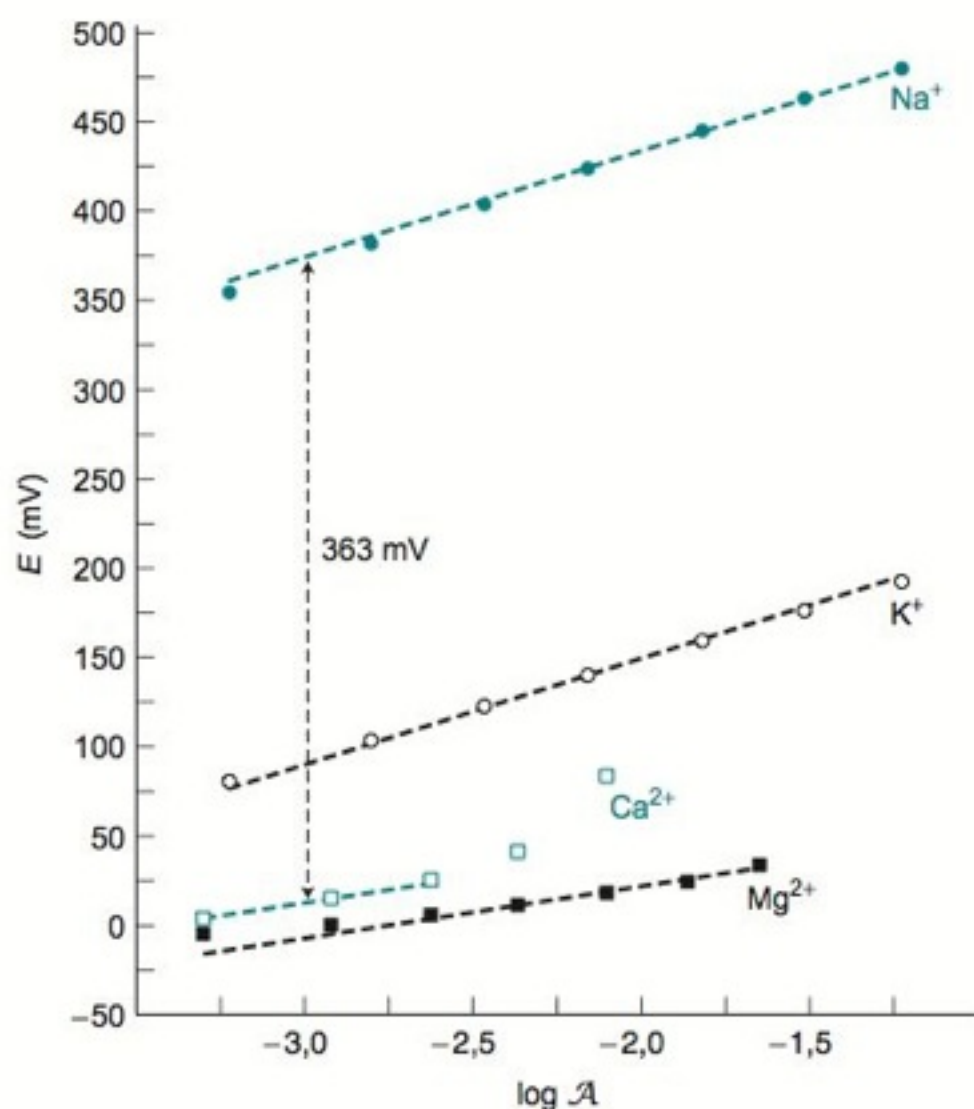
$$\text{Coeficiente de seletividade: } K_{A,X}^{\text{Pot}} = \frac{\text{resposta para X}}{\text{resposta para A}} \quad (14-9)$$

O sobrescrito “Pot” para “potenciométrica” é habitual na literatura química. Quanto menor o coeficiente de seletividade, menor a interferência da espécie X. Um eletrodo íon-seletivo para o K^+ , que utiliza o quelante valinomicina, como um líquido trocador de íons, possui

BOXE 14-2 Medida do Coeficiente de Seletividade para um Eletrodo Íon-Seletivo

Quando estiver medindo coeficientes de seletividade, você tem que demonstrar que a resposta do eletrodo a cada íon interferente segue a equação de Nernst.^{26,27,28} Isso não é tão simples quanto parece. Uma membrana íon-seletiva que está em equilíbrio com seu íon primário pode tornar-se cineticamente insensível a íons interferentes fracamente ligados.

O gráfico visto a seguir mostra o *método das soluções separadas* para medida dos coeficientes de seletividade. Nesse método, uma curva de calibração é construída para cada um dos tipos de íons. Outros procedimentos comuns são o *método do interferente fixo* e o *método do potencial equivalente*.²⁶



Medida dos coeficientes de seletividade do eletrodo íon-seletivo ao Na^+ . As atividades na abscissa foram calculadas a partir de coeficientes de atividade e de concentrações. [Adaptado de E. Bakker, "Determination of Unbiased Selectivity Coefficients of Neutral Carrier-Based Cation-Selective Electrodes", *Anal. Chem.* 1997, 69, 1061.]

O gráfico mostra a resposta de um eletrodo íon-seletivo ao sódio para os íons interferentes K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Para obter uma resposta nernstiana aos íons interferentes, o eletrodo foi preparado na ausência de Na^+ . O eletrodo foi preenchido com KCl 0,01 M e deixado em contato com uma solução de KCl 0,01 M durante a noite para condicionar a membrana íon-seletiva antes das medidas. Depois das medidas do K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , o Na^+ foi determinado. Para uso subsequente para medir Na^+ , a solução interna é substituída pela solução de NaCl 0,01 M.

Os dados demonstram uma resposta aproximadamente nernstiana para cada íon. Na temperatura do laboratório de $21,5^\circ C$, a resposta nernstiana seria $(RT \ln 10)/zF = 58,5/z$ mV para uma variação de 10 vezes de atividade iônica, em que z é a carga do íon. Os coeficientes angulares medidos são de $61,3 \pm 1,5$ mV para o Na^+ , $56,3 \pm 0,6$ mV para o K^+ , $26,0 \pm 1,0$ mV para o Mg^{2+} e $31,2 \pm 0,7$ mV para o Ca^{2+} . O desvio do Ca^{2+} em relação a linha reta acima da atividade de $10^{-2,5}$ é atribuído a impurezas de Na^+ no $CaCl_2$ de alta pureza. A resposta do eletrodo ao Na^+ é muito maior que a do Ca^{2+} , de modo que uma pequena quantidade de Na^+ tem um grande efeito.

Para determinar o coeficiente de seletividade, medimos a diferença entre a reta de calibração do Na^+ e a reta para o íon interferente e uma atividade qualquer de interesse e usamos a equação

$$\log K_{A,X}^{\text{Pot}} = \frac{z_A F (E_X - E_A)}{RT \ln 10} + \log \left(\frac{A_A}{(A_X)^{z_A/z_X}} \right) \quad (14-11)$$

em que $A = Na^+$ com carga $z_A = 1$ e X é um íon interferente de carga z_X . Em uma atividade de 10^{-3} , a linha tracejada mostra uma diferença de $E_{Ca^{2+}} - E_{Na^+} = -363$ mV. O coeficiente de seletividade é

$$\log K_{Na^+,Ca^{2+}}^{\text{Pot}} = \frac{(+1)F(-0,363 \text{ V})}{RT \ln 10} + \log \left(\frac{10^{-3}}{(10^{-3})^{1/2}} \right) = -7,0$$

Poderíamos ter escolhido uma atividade diferente para medir $E_{Ca^{2+}} - E_{Na^+}$, mas o resultado, $K_{Na^+,Ca^{2+}}^{\text{Pot}}$, seria o mesmo. As outras retas no gráfico indicam que $\log K_{Na^+,Mg^{2+}}^{\text{Pot}} = -8,0$ e $\log K_{Na^+,K^+}^{\text{Pot}} = -4,9$.

coeficientes de seletividade $K_{K^+,Na^+}^{Pot} = 1 \times 10^{-5}$, $K_{K^+,Cs^+}^{Pot} = 0,44$ e $K_{K^+,Rb^+}^{Pot} = 2,8$. Esses coeficientes informam que o Na^+ quase não interfere na determinação de K^+ , mas o Cs^+ e o Rb^+ são fortes interferentes. Na realidade, o eletrodo responde melhor para o Rb^+ que para o K^+ .

Se a resposta para cada íon é nernstiana, então a resposta de um eletrodo íon-seletivo para seu íon primário (A) e para os íons interferentes de *mesma carga* (X) é^{10,25}

Resposta do eletrodo íon-seletivo:

$$E = \text{constante} \pm \frac{0,05916}{z_A} \log \left[\mathcal{A}_A + \sum_X K_{A,X}^{Pot} \mathcal{A}_X \right] \quad (14-10)$$

em que z_A é a magnitude da carga de A, \mathcal{A}_A e \mathcal{A}_X são atividades e $K_{A,X}^{Pot}$ é o coeficiente de seletividade para cada íon interferente. Se o eletrodo íon-seletivo é conectado ao terminal positivo do potenciômetro, o sinal antes do termo logarítmico é positivo se A for um cátion e negativo se A for um ânion. O Boxe 14-2 descreve como os coeficientes de seletividade são medidos. O Problema 14-43 fornece uma fórmula para estimativa do erro na medida do íon primário A causada pela interferência do íon X, que não tem necessariamente a mesma carga do íon A.



FIGURA 14-19 Diagrama esquemático de um eletrodo íon-seletivo usando um cristal de sal inorgânico como membrana íon-seletiva.

EXEMPLO Usando o Coeficiente de Seletividade

Um eletrodo íon-seletivo para fluoreto possui um coeficiente de seletividade $K_{Na^+,OH^-}^{Pot} = 0,1$. Qual deverá ser a variação no potencial do eletrodo quando uma solução de F^- $1,0 \times 10^{-4}$ M, em pH 5,5, tem o valor de seu pH aumentado para 10,5?

Solução Usando a Equação 14-10, determinamos o potencial, desprezando-se o OH^- em pH 5,5:

$$E = \text{constante} - 0,05916 \log[1,0 \times 10^{-4}] = \text{constante} + 236,6 \text{ mV}$$

Em pH 10,50, $[OH^-] = 3,2 \times 10^{-4}$ M, de modo que o potencial do eletrodo é

$$E = \text{constante} - 0,05916 \log[1,0 \times 10^{-4} + (0,1)(3,2 \times 10^{-4})] \\ = \text{constante} + 229,5 \text{ mV}$$

A diferença entre os potenciais é $229,5 - 236,6 = -7,1$ mV, um valor bem significativo. Se não soubéssemos sobre a variação do pH, pensaríamos que a concentração de F^- teve um aumento de 32%.

Teste a Você Mesmo Determine a variação do potencial quando uma solução de F^- $1,0 \times 10^{-4}$ M, em pH 5,5, tem o valor de seu pH aumentado para 9,5? (**Resposta:** -0,8 mV)

Eletrodos de Estado Sólido

A Figura 14-19 mostra um **eletrodo íon-seletivo de estado sólido** cujo funcionamento é baseado em um cristal inorgânico. Um eletrodo desse tipo, bastante conhecido, é o eletrodo de fluoreto, que usa um cristal de LaF_3 dopado com Eu^{2+} . *Dopar* significa adicionar uma pequena quantidade de Eu^{2+} , capaz de ocupar um lugar que poderia ser ocupado pelo La^{3+} . A solução interna do eletrodo contém NaF 0,1 M e $NaCl$ 0,1 M. O eletrodo de fluoreto é usado para monitorar e controlar o processo de fluoretação da água fornecida para as cidades.

O íon F^- migra através do cristal de LaF_3 conduzindo uma pequena corrente elétrica, como vemos na Figura 14-20. Dopando-se o LaF_3 com EuF_2 , são criadas lacunas aniônicas dentro do cristal. Um íon fluoreto adjacente pode saltar para dentro da lacuna, criando assim uma nova lacuna no lugar que ocupava antes do salto. Dessa maneira, o F^- se difunde de um lado para o outro.

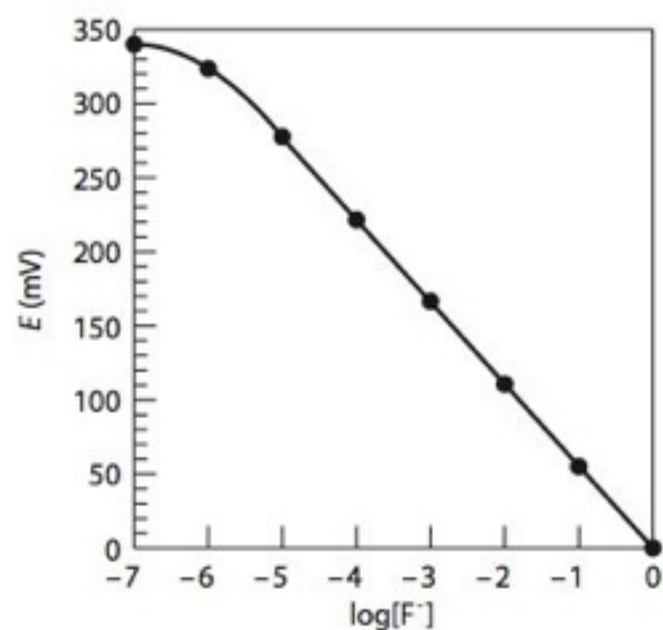


FIGURA 14-21 Curva de calibração para o eletrodo seletivo ao íon fluoreto. [Dados de M. S. Frant e J. W. Ross, Jr., "Electrode for Sensing Fluoride Ion Activity in Solution", *Science* 1966, 154, 1553.]

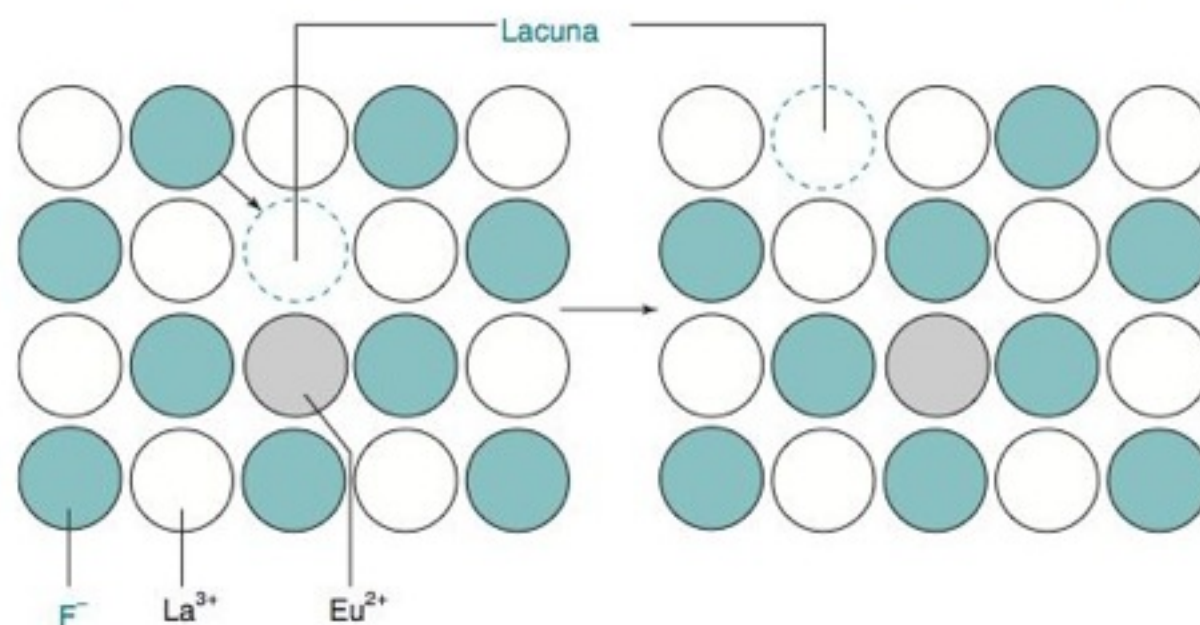


FIGURA 14-20 Migração de íons F^- através de LaF_3 dopado com EuF_2 . Como o Eu^{2+} possui carga menor que o La^{3+} , existe uma lacuna aniônica para cada Eu^{2+} . Um íon F^- vizinho pode pular para dentro dessa lacuna, fazendo, desse modo, com que a lacuna se mova para o lugar ocupado anteriormente pelo íon F^- . A repetição desse processo move o F^- através do retículo cristalino.

Por analogia com o eletrodo de pH, a resposta do eletrodo de F^- é

$$\text{Resposta do eletrodo de } F^- \quad E = \text{constante} - \beta(0,059\,16) \log \mathcal{A}_{F^-}(\text{externa}) \quad (14-12)$$

em que β é próximo de 1,00. A Equação 14-12 tem um sinal negativo antes do termo logarítmico porque o fluoreto é um ânion. O eletrodo de F^- fornece uma resposta praticamente nernstiana em uma faixa de concentração de F^- de, aproximadamente, 10^{-6} M a 1 M (Figura 14-21). O eletrodo responde mais ao F^- do que a outros íons por mais de 1 000 vezes. A única espécie interferente é o íon OH^- , para a qual o coeficiente de seletividade é $K_{F^-,OH^-}^{\text{Pot}} = 0,1$. Em pH baixo, o íon F^- se converte em HF ($pK_a = 3,17$), para o qual o eletrodo não é sensível.

Um procedimento rotineiro para medirmos F^- consiste em diluir a amostra desconhecida em um tampão com força iônica alta contendo ácido acético, citrato de sódio, NaCl e NaOH, para ajustar o pH em 5,5. O tampão mantém todos os padrões e a amostra desconhecida em uma força iônica constante. Dessa maneira, o coeficiente de atividade do íon fluoreto, em todas as soluções, é constante (e pode, portanto, ser ignorado).

$$\begin{aligned} E &= \text{constante} - \beta(0,059\,16) \log[F^-] \gamma_{F^-} \\ &= \text{constante} - \beta(0,059\,16) \log \gamma_{F^-} - \beta(0,059\,16) \log[F^-] \end{aligned}$$

Esta expressão é constante porque o γ_{F^-} é constante em força iônica constante

Em pH 5,5 não há interferência devido ao íon OH^- e há uma pequena conversão de F^- em HF. O citrato serve para complexar os íons Fe^{3+} e o Al^{3+} , que, caso contrário, poderiam se ligar ao F^- , interferindo na análise.

EXEMPLO Resposta de um Eletrodo Íon-Seletivo

Quando um eletrodo de fluoreto é imerso em soluções-padrão (mantidas em uma força iônica constante de 0,1 M com $NaNO_3$), os seguintes potenciais (contra o E.C.S.) são observados:

$[F^-]$ (M)	E (mV)
$1,00 \times 10^{-5}$	100,0
$1,00 \times 10^{-4}$	41,5
$1,00 \times 10^{-3}$	-17,0

Como a força iônica é constante, a resposta do eletrodo deve depender do logaritmo da concentração de F^- . Determine a concentração de F^- em uma amostra desconhecida que apresentou um potencial de 0,0 mV.

Solução Primeiramente ajustamos os dados de calibração com a Equação 14-12:

$$E = m \underbrace{\log[F^-]}_x + b$$

y

Fazendo um gráfico de E contra $\log[F^-]$ obtém-se uma reta com um coeficiente angular $m = -58,5$ mV e uma interseção em y de $b = -192,5$ mV. Fazendo $E = 0,0$ mV, calculamos $[F^-]$:

$$0,0 \text{ mV} = (-58,5 \text{ mV}) \log[F^-] - 192,5 \text{ mV} \Rightarrow [F^-] = 5,1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Teste a Você Mesmo Determine $[F^-]$ se $E = 81,2$ mV. A curva de calibração é válida para $E = 110,7$ mV? (**Resposta:** $2,1 \times 10^{-4}$ M; não, porque os pontos de calibração não vão acima de 100 mV)

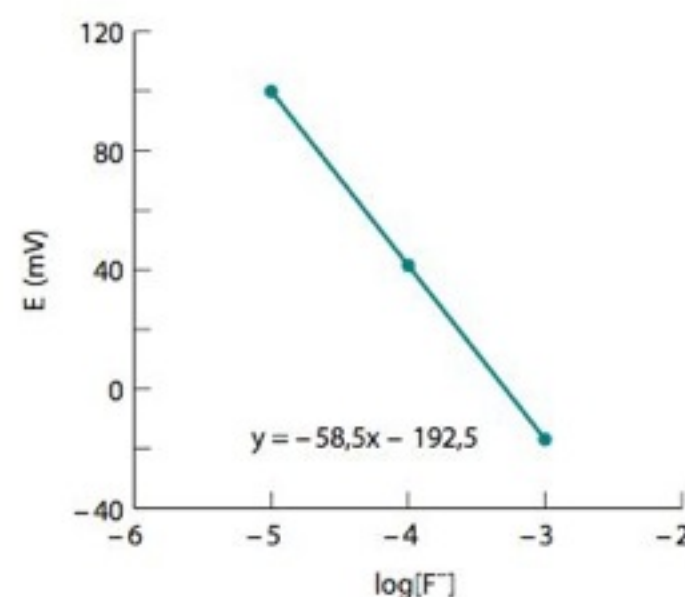


TABELA 14-5 Propriedades dos eletrodos íon-seletivos de estado sólido

Íon	Faixa de concentração (M)	Material da membrana	Faixa de pH	Espécies interferentes
F^-	10^{-6} –1	LaF_3	5–8	OH^- (0,1 M)
Cl^-	10^{-4} –1	AgCl	2–11	CN^- , S^{2-} , I^- , $S_2O_3^{2-}$, Br^-
Br^-	10^{-5} –1	AgBr	2–12	CN^- , S^{2-} , I^-
I^-	10^{-6} –1	AgI	3–12	S^{2-}
SCN^-	10^{-5} –1	AgSCN	2–12	S^{2-} , I^- , CN^- , Br^- , $S_2O_3^{2-}$
CN^-	10^{-6} – 10^{-2}	AgI	11–13	S^{2-} , I^-
S^{2-}	10^{-5} –1	Ag_2S	13–14	

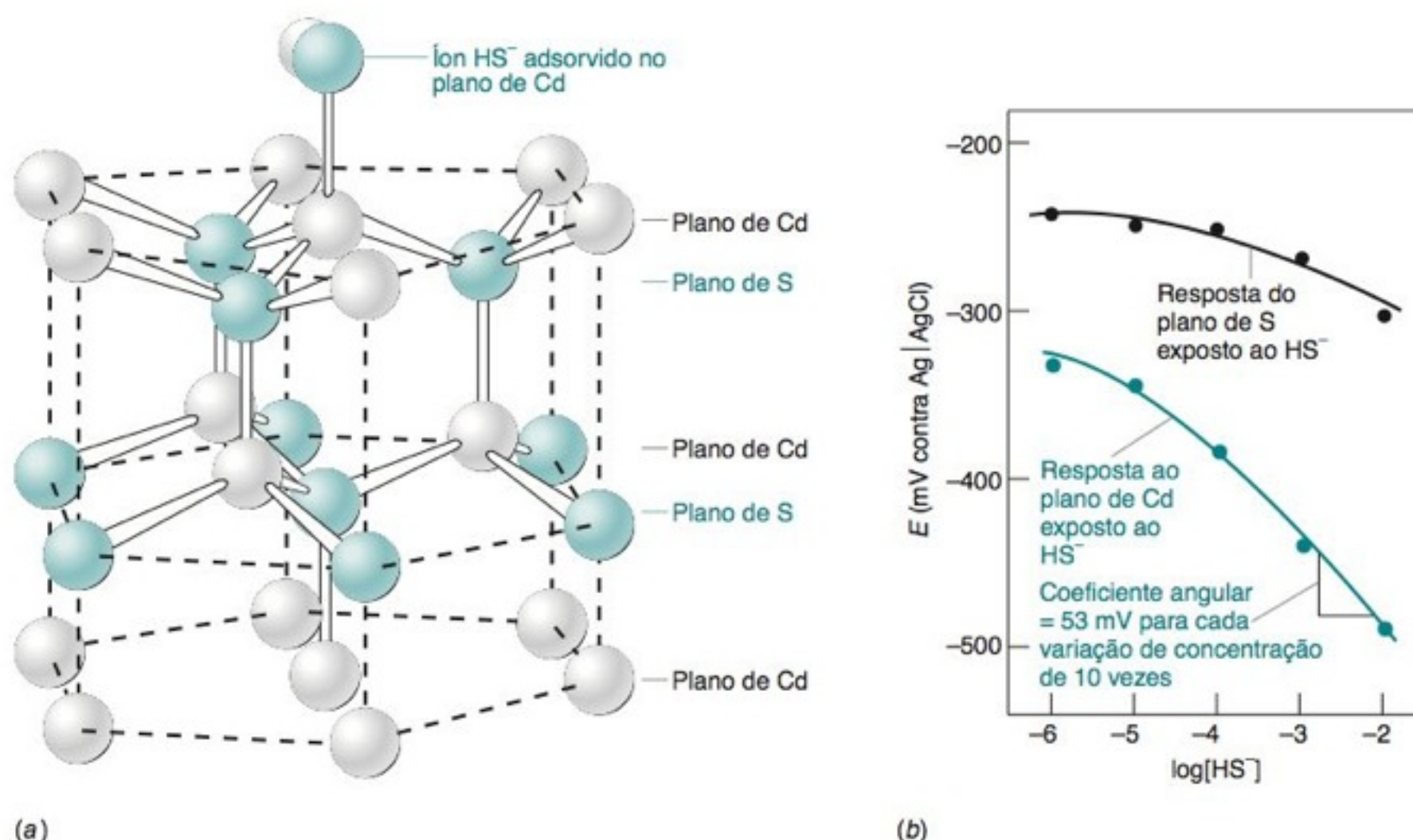


FIGURA 14-22 (a) Estrutura cristalina do CdS hexagonal mostrando os planos alternados de Cd e S ao longo do eixo vertical na figura (eixo c do cristal). O íon HS^- é mostrado adsorvido no plano superior de Cd. (b) Resposta potenciométrica das faces do cristal expostas ao HS^- . [De K. Uosaki, Y. Shigematsu, H. Kita, Y. Umezawa e R. Souda, "Crystal-Face-Specific Response of a Single-Crystal Cadmium Sulfide Based Ion-Selective Electrode", *Anal. Chem.* 1989, 61, 1980.]

Outro eletrodo comum usa um cristal inorgânico de Ag_2S como membrana. Esse eletrodo responde para Ag^+ e para S^{2-} . Dopando-se o cristal com CuS , CdS ou PbS , é possível preparar-se eletrodos sensíveis a Cu^{2+} , Cd^{2+} ou Pb^{2+} , respectivamente (Tabela 14-5).

A Figura 14-22 ilustra o mecanismo pelo qual um cristal de CdS responde seletivamente a certos íons. O cristal de CdS pode ser clivado, de modo a expor os planos correspondentes aos átomos de Cd ou aos átomos de S. O plano que contém os átomos de Cd, na Figura 14-22a, adsorve seletivamente íons HS^- , enquanto o plano de átomos de S não interage fortemente com o HS^- . A Figura 14-22b mostra uma resposta intensa da face exposta do Cd para o HS^- , mas apenas uma resposta fraca quando a face do S é exposta. O comportamento oposto é observado na resposta em relação aos íons Cd^{2+} . A resposta parcial da face contendo átomos de S para os íons HS^- , na curva superior na figura, é atribuída ao fato de que somente cerca de 10% dos átomos expostos são realmente de Cd em vez de S.

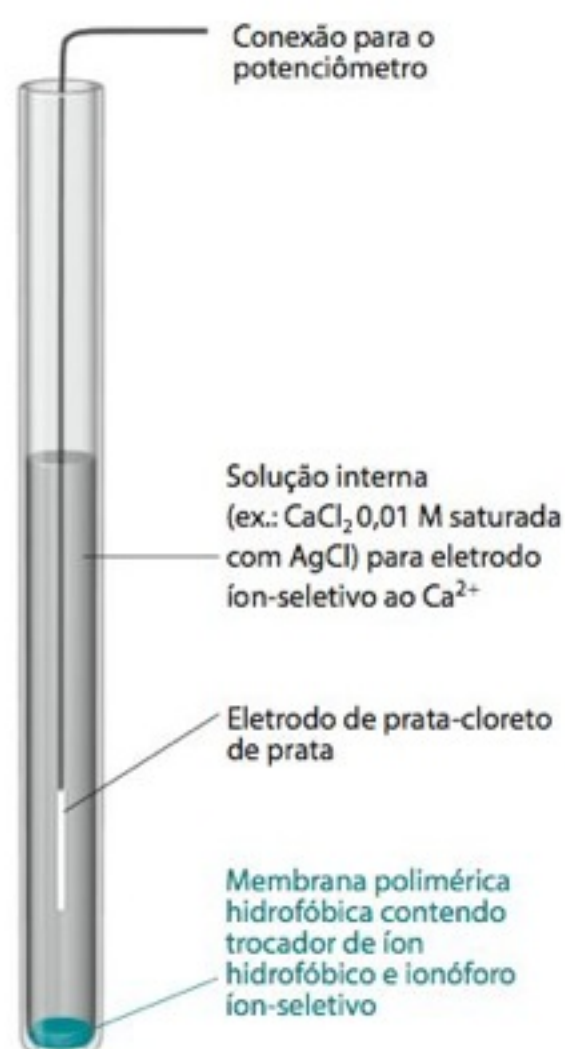


FIGURA 14-23 Eletrodo seletivo para o íon cálcio baseado em um trocador de íons líquido.

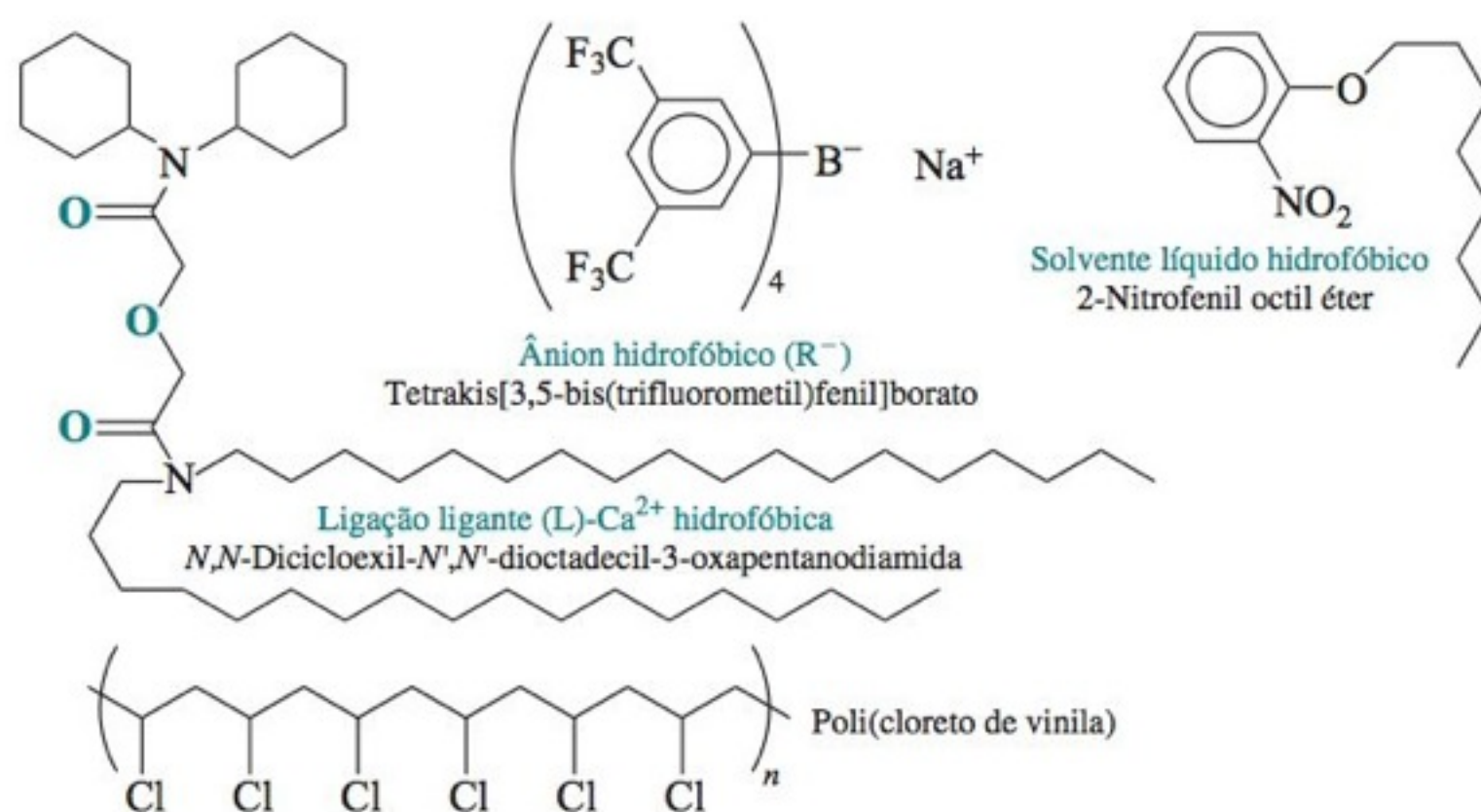


FIGURA 14-24 Componentes da membrana de um eletrodo íon-seletivo para o Ca^{2+} . O ligante L é um ionóforo que se liga seletivamente ao Ca^{2+} .

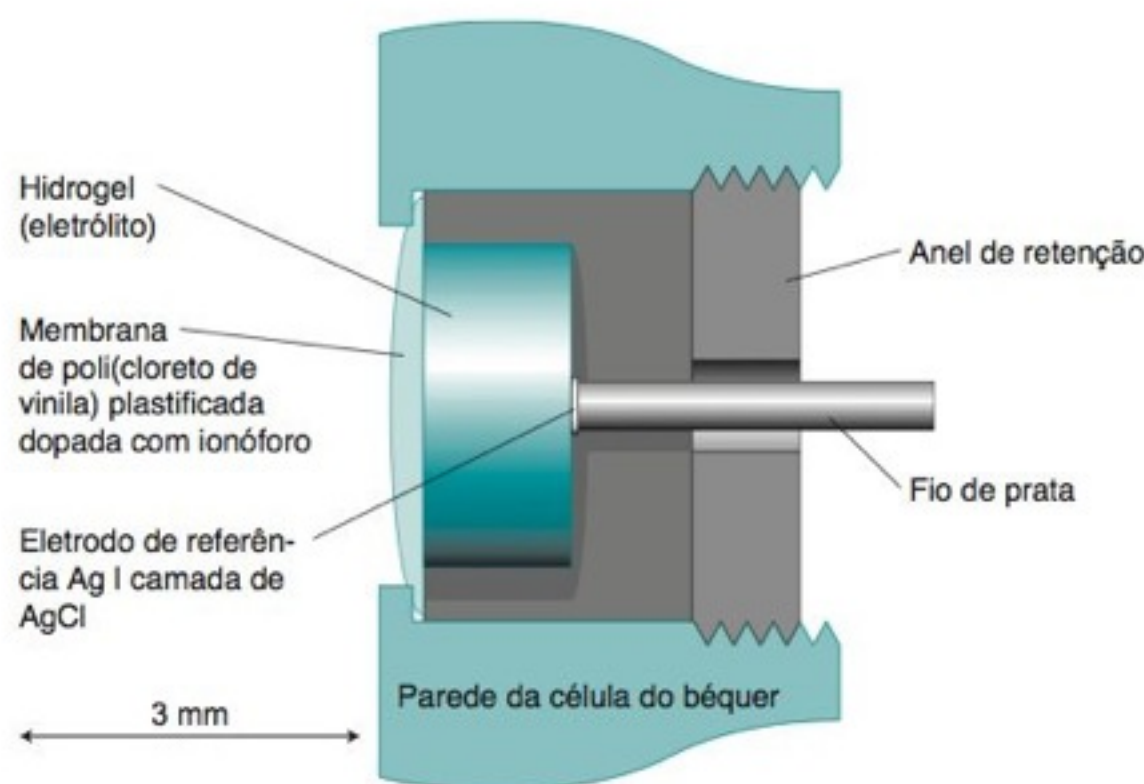


FIGURA 14-25 Eletrodos íon-seletivos de base líquida construídos nas paredes dos béqueres do Laboratório de Química Úmida da sonda espacial *Phoenix Mars Lander*. O eletrólito era um hidrogel (um gel de poli(2-hidroxi-etilmetacrilato)) que retinha a fase aquosa contendo M^+Cl^- 1 mM, em que M^+ era o cátion sendo determinado. [De S. P. Kounaves et al., "The 2007 Mars Scout Lander MECA Wet Chemistry Laboratory", *J. Geophys. Res.* **2009**, *113*, E00A19.]

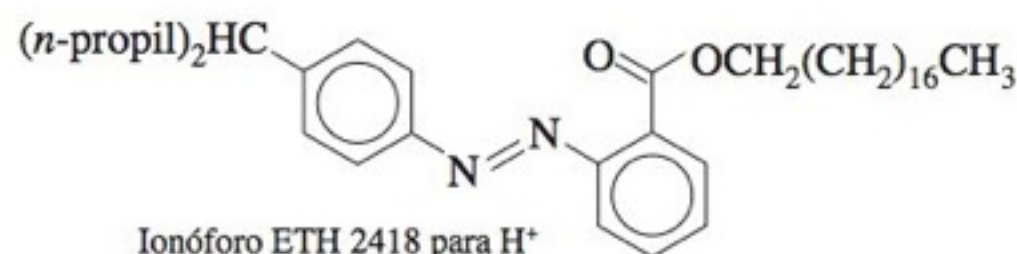


FIGURA 14-26 Ionóforo ETH 2418 para eletrodos íon-seletivos de H^+ de base líquida. ETH representa o Instituto Federal de Tecnologia da Suíça (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich), onde muitos ionóforos foram sintetizados.

Eletrodos Íon-Seletivos de Base Líquida

Um **eletrodo íon-seletivo de base líquida** é semelhante ao eletrodo de estado sólido na Figura 14-19, com a exceção de que o cristal sólido é substituído por uma membrana impregnada com um trocador de íons hidrofóbico (chamado um *ionóforo*) que é seletivo para o íon do analito (Figura 14-23). A resposta de um eletrodo íon-seletivo ao Ca^{2+} é dada por

$$\text{Resposta do eletrodo de } Ca^{2+}: E = \text{constante} + \beta \left(\frac{0,05916}{2} \right) \log \mathcal{A}_{Ca^{2+}}(\text{externa}) \quad (14-13)$$

em que β é próximo a 1,00. As Equações 14-13 e 14-12 têm sinais diferentes antes do termo logarítmico, pois uma das equações envolve um ânion e a outra um cátion. Notamos também, que a carga do íon Ca^{2+} requer um fator 2 no denominador, antes do logaritmo.

A membrana na base do eletrodo da Figura 14-23 é feita de poli(cloreto de vinila) impregnada com um trocador de íons. Um determinado líquido iônico com capacidade trocadora para Ca^{2+} é formado por um ligante hidrofóbico neutro (L) e um sal do ânion hidrofóbico (Na^+R^-) dissolvido em um líquido hidrofóbico (Figura 14-24) na membrana de poli(cloreto de vinila). As maiores interferências para esse tipo de eletrodo de Ca^{2+} são provenientes do Sr^{2+} . O coeficiente de seletividade na Equação 14-9 é $K_{Ca^{2+},Sr^{2+}}^{Pot} = 0,13$, o que significa que a resposta ao Sr^{2+} é 13% maior que a resposta para a mesma concentração de Ca^{2+} . Para a maioria dos cátions, $K_{Ca^{2+},X}^{Pot} < 10^{-3}$.

A sonda espacial *Phoenix Mars Lander*, descrita na abertura deste capítulo, tinha 11 eletrodos íon-seletivos de base líquida (Figura 14-25) e 4 eletrodos de estado sólido construídos nas paredes de cada béquer do Laboratório de Química Úmida. Os eletrodos íon-seletivos de base líquida para H^+ usavam um ionóforo denominado ETH 2418 (Figura 14-26).

BOXE 14-3 Como o Perclorato Foi Descoberto em Marte?²⁹

Ninguém esperava que o perclorato (ClO_4^-) fosse abundante em Marte, de modo que o Laboratório de Química Úmida da sonda espacial *Phoenix Mars Lander* não foi projetado para procurar ClO_4^- . Entretanto, o eletrodo íon-seletivo para nitrato mandado para Marte era 1 000 vezes *mais sensível* ao ClO_4^- do que ao NO_3^- . Isto é, $K_{NO_3^-,ClO_4^-}^{Pot} = 10^3$. O líquido usado para retirar íons do solo tinha uma quantidade residual de NO_3^- próxima de 1 mM. O nitrato somente seria detectado se estivesse presente em concentrações acima de 1 mM.

Quando os sais foram removidos do solo no Laboratório de Química Úmida, o potencial do eletrodo de NO_3^- variou de

200 mV, correspondendo a uma concentração aparente de NO_3^- acima de 1 M. Entretanto, essa concentração correspondia a uma massa de NO_3^- maior do que a massa de solo que estava sendo analisada. Por sua vez, 4 a 6 mg de ClO_4^- em 1 g de solo produziram a resposta observada. O aquecimento do solo liberou um produto a 400-600°C com uma massa molecular de 32 (provavelmente O_2), consistente com a decomposição térmica do ClO_4^- . O perclorato ocorre em teores semelhantes na Terra em regiões áridas, incluindo o deserto de Atacama. Na Terra, acredita-se que ClO_4^- surgiu a partir de reações fotoquímicas do ozônio (O_3) com o cloro na atmosfera.

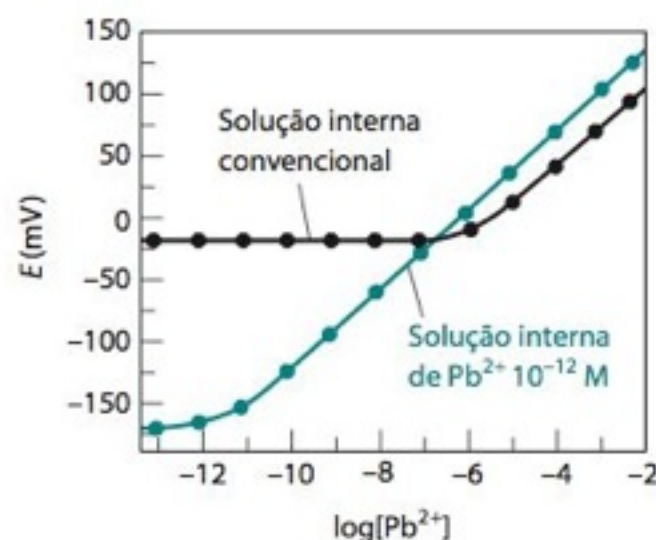
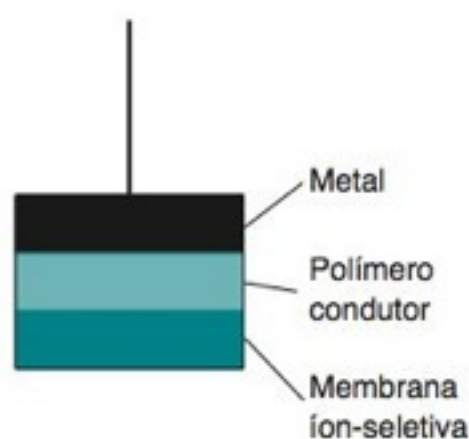


FIGURA 14-27 Resposta de um eletrodo íon-seletivo de base líquida para o íon Pb^{2+} , com uma solução interna do eletrodo constituída por Pb^{2+} 0,5 mM (curva escura), ou uma solução interna constituída por um tampão de íon metálico, que fixa a $[\text{Pb}^{2+}]$ em 10^{-12} M (curva de cor azul). [De T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl e E. Pretsch, "Large Improvement of the Lower Detection Limit of Ion-Selective Polymer Membrane Electrodes", *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 11347.]

Um avanço na área de eletrodos íon-seletivos é a eliminação completa da solução interna. O ionóforo é depositado sobre ou dissolvido em um polímero condutor elétrico que serve como um transdutor íon-elétron.³⁰ Um eletrodo seletivo para nitrato, totalmente de estado sólido, baseado no polímero condutor polipirrol pode ser feito em um experimento de graduação.³¹



Esse ionóforo responde na faixa de pH entre 1 e 9 e tem coeficientes de seletividade $K_{\text{H}^+, \text{Na}^+}^{\text{Pot}} = 10^{-8,6}$, $K_{\text{H}^+, \text{K}^+}^{\text{Pot}} = 10^{-9,7}$ e $K_{\text{H}^+, \text{Ca}^{2+}}^{\text{Pot}} = 10^{-7,8}$. O Boxe 14-3 mostra como a interferência de eletrodo levou à descoberta de perclorato em Marte.²⁹

Melhorando os Limites de Detecção de Eletrodos Íon-Seletivos²⁴

A curva de cor escura na Figura 14-27 é típica de muitos eletrodos íon-seletivos de base líquida. No caso do eletrodo de Pb^{2+} , o eletrodo detecta variações da concentração de Pb^{2+} acima de 10^{-6} M, mas não abaixo de 10^{-6} M. A solução no compartimento interno do eletrodo é constituída de PbCl_2 0,5 mM.

A curva de cor clara na Figura 14-27 foi obtida com o mesmo eletrodo, mas sua solução interna foi substituída por um *tampão de íon metálico* (Seção 14-7), que fixa o valor de $[\text{Pb}^{2+}]$ em 10^{-12} M. Agora o eletrodo responde a variações na concentração do analito para concentrações de Pb^{2+} abaixo de $\sim 10^{-11}$ M.

A sensibilidade dos eletrodos íon-seletivos de base líquida é limitada pela passagem gradual do íon primário (Pb^{2+} neste caso) da solução interna do eletrodo para a solução externa, através da membrana de troca iônica. Este deslocamento fornece uma concentração significativa do íon primário na superfície externa da membrana. Se a concentração do analito for inferior a 10^{-6} M, o deslocamento, proveniente da parte interna do eletrodo, mantém uma concentração efetiva próxima de 10^{-6} M na superfície externa do eletrodo. Com a diminuição da concentração do íon primário na parte interna do eletrodo, a concentração do íon que escapa pela membrana é reduzida em muitas ordens de grandeza e o limite de detecção do eletrodo torna-se menor. A sensibilidade de um eletrodo de estado sólido não pode ser melhorada pela diminuição da concentração da solução interna do eletrodo, pois a concentração do analito é controlada pela solubilidade do cristal do sal inorgânico, que forma a membrana sensível ao íon.

A resposta do eletrodo com Pb^{2+} 10^{-12} M na solução interna é limitada pela interferência provocada pelo Na^+ na solução interna do eletrodo que contém Na_2EDTA 0,05 M, um dos reagentes que forma o tampão de íon metálico. Quando a solução interna do eletrodo é tamponada em 10^{-12} M de Pb^{2+} , o coeficiente de seletividade aparente diminui, para a maioria dos cátions interferentes, de 1 a 5 ordens de grandeza. Não apenas o limite de detecção de Pb^{2+} melhora de 10^5 , mas a seletividade observada para o Pb^{2+} em relação a outros cátions melhora de várias ordens de grandeza. A Tabela 14-6 mostra os limites de detecção e os coeficientes de seletividade para eletrodos íon-seletivos em que precauções são tomadas para evitar a perda do íon primário.

Eletrodos Compostos

Os **eletrodos compostos** contêm um eletrodo convencional envolvido por uma membrana que isola (ou produz) o analito ao qual o eletrodo responde. Um eletrodo sensível a CO_2 gasoso é mostrado na Figura 14-28. Ele consiste em um eletrodo comum de vidro para pH, envolvido por uma solução eletrolítica dentro de uma membrana semipermeável feita de

TABELA 14-6 Limites de detecção e coeficientes de seletividade para eletrodos íon-seletivos de base líquida operando sem perda de íon primário

Íon primário (A)	Limite de detecção para A (nM)	Coefficiente de seletividade para alguns íons interferentes (X)
Na^+	30	H^+ , -4,8; K^+ , -2,7; Ca^{2+} , -6,0
K^+	5	Na^+ , -4,2; Mg^{2+} , -7,6; Ca^{2+} , -6,9
NH_3	20	
Cs^+	8	Na^+ , -4,7; Mg^{2+} , -8,7; Ca^{2+} , -8,5
Ca^{2+}	0,1	H^+ , -4,9; Na^+ , -4,8; Mg^{2+} , -5,3
Ag^+	0,03	H^+ , -10,2; Na^+ , -10,3; Ca^{2+} , -11,3
Pb^{2+}	0,06	H^+ , -5,6; Na^+ , -5,6; Mg^{2+} , -13,8
Cd^{2+}	0,1	H^+ , -6,7; Na^+ , -8,4; Mg^{2+} , -13,4
Cu^{2+}	2	H^+ , -0,7; Na^+ , < -5,7; Mg^{2+} , < -6,9
ClO_4^-	20	OH^- , -5,0; Cl^- , -4,9; NO_3^- , -3,1
I^-	2	OH^- , -1,7

FONTE: E. Bakker e E. Pretsch, "Modern Potentiometry", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5660.

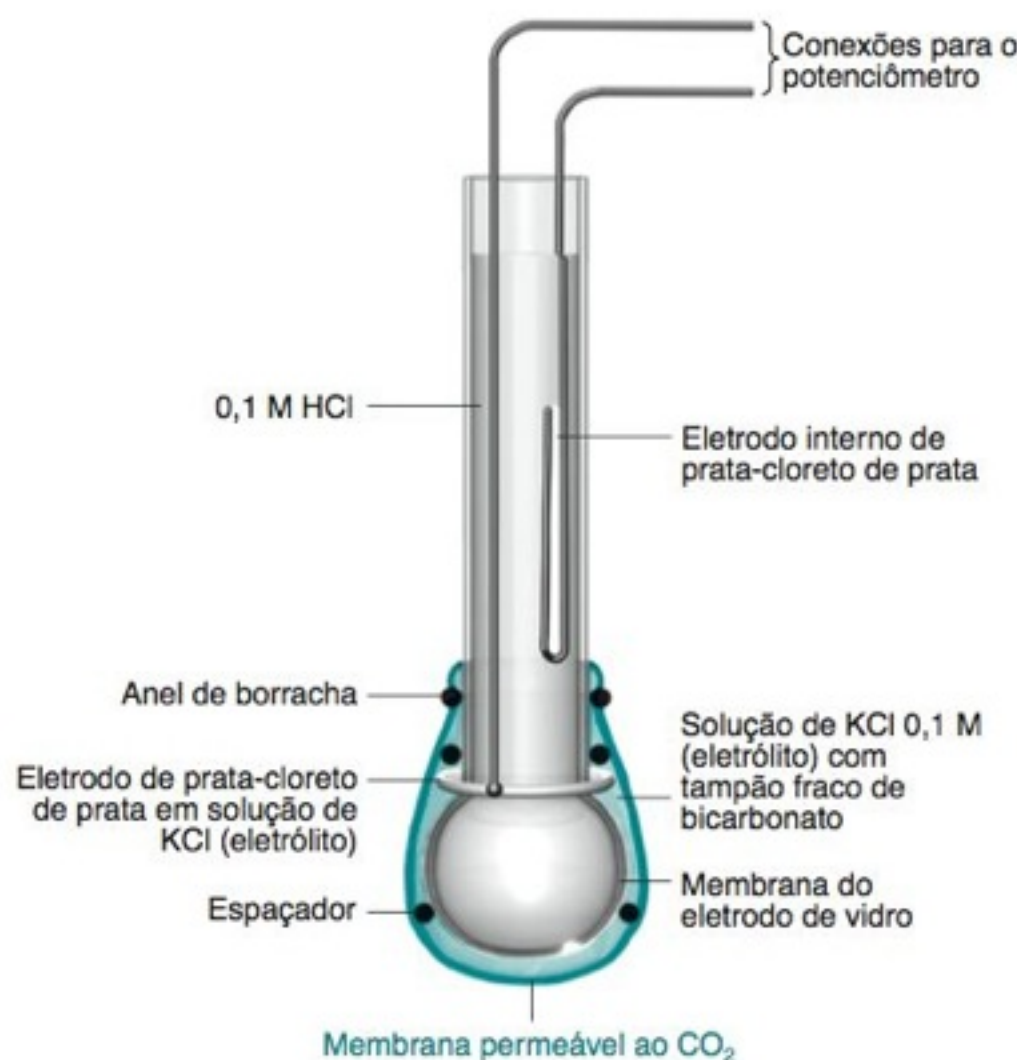


FIGURA 14-28 Eletrodo sensível a CO_2 gasoso. A membrana é estirada e uma fina camada de eletrólito deve tocar tanto a membrana quanto o bulbo de vidro.

borracha, Teflon ou polietileno.³² Um eletrodo de referência de $\text{Ag}|\text{AgCl}$ está imerso na solução eletrolítica. Quando o CO_2 se difunde através da membrana semipermeável, ele abaixa o pH no compartimento do eletrólito. A resposta do eletrodo de vidro à mudança do pH é uma medida da concentração de CO_2 do lado de fora do eletrodo. Outros gases ácidos ou básicos, incluindo NH_3 , SO_2 , H_2S , NO_x (óxidos de nitrogênio) e HN_3 (ácido hidrazoico), podem ser detectados da mesma maneira. Esses eletrodos podem ser usados para medir gases em solução ou na fase gasosa.

Não é necessário usar o eletrodo composto para CO_2 e NH_3 em solução aquosa. Ionóforos estão disponíveis para medir CO_3^{2-} e NH_4^+ com eletrodos íon-seletivos de base líquida convencionais.³³

Um grande número de eletrodos compostos utilizando *enzimas* foram desenvolvidos.³⁴ Esses dispositivos possuem um eletrodo convencional, revestido com uma enzima que catalisa uma reação do analito. O produto da reação é detectado pelo eletrodo.

Vantagens dos eletrodos íon-seletivos:

- grande intervalo de resposta linear para o $\log A$
- não é destrutivo
- não causa contaminações
- tempo de resposta curto
- não é afetado pela cor ou pela turbidez

Um erro de 1 mV no potencial corresponde a um erro de 4% na atividade de um íon monovalente. Um erro de 5 mV corresponde a um erro de 22%. O erro relativo *dobra* de valor para íons divalentes e *triplica* para íons trivalentes.

14-7 Usando Eletrodos Íon-Seletivos

Os eletrodos íon-seletivos respondem linearmente ao logaritmo da atividade do analito em mais de quatro a seis ordens de grandeza. Os eletrodos não degradam as amostras desconhecidas e introduzem contaminações desprezíveis. O tempo de resposta pode variar entre segundos e minutos, de modo que são usados para monitorar fluxos em aplicações industriais. A cor e a turbidez do meio não prejudicam o funcionamento dos eletrodos. Microeletrodos podem ser usados no interior de células vivas.

A precisão obtida em medidas com eletrodos seletivos, raramente é melhor do que 1%, e normalmente é pior que isso. Os eletrodos podem ser obstruídos por proteínas ou por outros solutos orgânicos, induzindo uma resposta lenta. Certos íons interferem ou envenenam determinados eletrodos. Alguns eletrodos são frágeis e não podem ser guardados por muito tempo.

Os eletrodos respondem à *atividade* de íons do analito que *não* estejam *complexados*. Portanto, ligantes devem estar ausentes ou mascarados. Como normalmente desejamos conhecer concentrações, e não atividades, é comum o uso de um sal inerte para fazer com que todos os padrões e as amostras tenham uma força iônica alta e constante. Se os coeficientes de atividade permanecem constantes, o potencial do eletrodo fornece diretamente as concentrações.

Plasma de sangue humano contém oito espécies principais contendo cálcio que podem ser separadas por eletroforese capilar e medidas por espectrometria de emissão atômica de plasma acoplado indutivamente (Figura 14-29). Você estudará essas técnicas neste livro mais adiante. Das oito espécies, uma com a concentração de 1,05 mM foi identificada como Ca^{2+} livre. Nas outras sete espécies, com uma concentração total de 1,21 mM, o Ca^{2+} está ligado a proteínas ou outros ligantes. Quando o Ca^{2+} no sangue é medido com um eletrodo íon-seletivo, somente Ca^{2+} livre é observado. O cálcio ligado a ligantes é invisível a um eletrodo íon-seletivo.

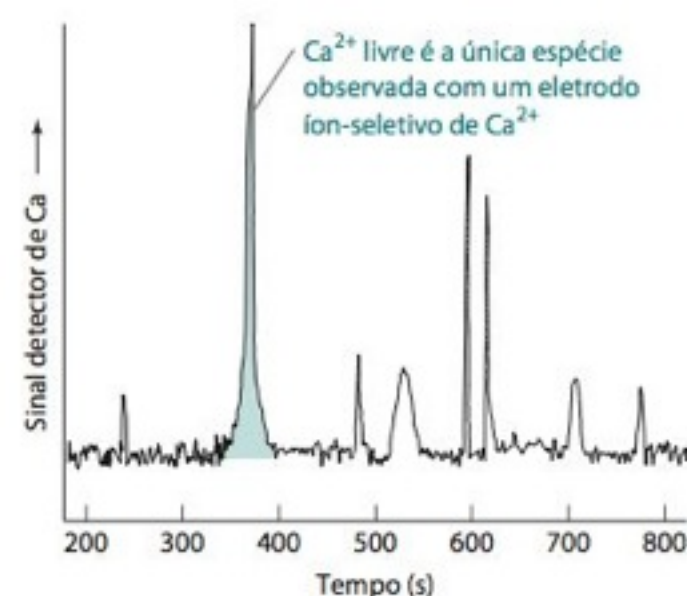


FIGURA 14-29 Separação de espécies contendo Ca^{2+} no plasma de sangue humano. O pico maior corresponde ao íon Ca^{2+} livre. Os outros picos se referem a proteínas ou moléculas pequenas ligadas ao Ca^{2+} . O detector mede cálcio. [De B. Deng, P. Zhu, Y. Wang, J. Feng, X. Li, X. Xu, H. Lu e Q. Xu, "Determination of Free Calcium and Calcium-Containing Species in Human Plasma by Capillary Electrophoresis-Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry", *Anal. Chem.* 2008, 80, 5721.]

Adição-Padrão com Eletrodos Íon-Seletivos

Quando usamos eletrodos íon-seletivos, é importante que a composição da solução-padrão seja bem próxima da composição da amostra desconhecida. O meio em que o analito existe, é denominado **matriz**. Nos casos em que a matriz é complexa ou desconhecida, podemos usar o método da **adição-padrão** (Seção 5-3). Nessa técnica, o eletrodo é imerso na amostra desconhecida e o potencial é registrado. Adiciona-se então um pequeno volume de solução-padrão, de maneira a não perturbar a força iônica da amostra desconhecida. A variação no potencial revela como o eletrodo responde ao analito e, portanto, qual a quantidade de analito presente na solução desconhecida. É melhor adicionarmos várias alíquotas sucessivas e usarmos um procedimento gráfico para fazer a extrapolação de modo a obter a concentração da amostra desconhecida. A adição-padrão é melhor se a adição aumenta a concentração original do analito em 1,5 a 3 vezes a sua concentração original.

O procedimento gráfico a ser utilizado se fundamenta na equação que fornece a resposta de um eletrodo íon-seletivo, que podemos escrever sob a forma

$$E = k + \beta \left(\frac{RT \ln 10}{nF} \right) \log[X] \quad (14-14)$$

em que E é a leitura, em volts, e $[X]$ é a concentração do analito. Essa leitura é a diferença entre o potencial do eletrodo íon-seletivo e o eletrodo de referência. As constantes k e β dependem especificamente do eletrodo íon-seletivo. O fator $(RT/F) \ln 10$ tem o valor de 0,059 16 V, a 298,15 K. Se $\beta = 1$, então a resposta do eletrodo é nernstiana. Para facilitar, abreviaremos o termo $(\beta RT/nF)$ como S .

Suponhamos que o volume inicial da amostra desconhecida seja V_0 e que a concentração inicial do analito seja c_X . O volume do padrão adicionado é V_S e a concentração do padrão é c_S . Então, a concentração total do analito após a adição do padrão é $(V_0 c_X + V_S c_S)/(V_0 + V_S)$. Substituindo $[X]$ por essa expressão na Equação 14-14 e fazendo algumas manipulações algébricas, temos

$$\text{Gráfico de adição-padrão para o eletrodo íon-seletivo:} \quad \underbrace{(V_0 + V_S) 10^{E/S}}_y = \underbrace{10^{k/S} V_0 c_X}_b + \underbrace{10^{k/S} c_S V_S}_m \quad (14-15)$$

Um gráfico de $(V_0 + V_S) 10^{E/S}$, no eixo y , contra V_S , no eixo x , tem um coeficiente angular igual a $m = 10^{k/S} c_S$ e uma interseção com o eixo y igual a $10^{k/S} V_0 c_X$ (Figura 14-30). A interseção com o eixo dos x pode ser obtida fazendo-se $y = 0$:

$$\text{Interseção com o eixo dos } x = -\frac{b}{m} = -\frac{10^{k/S} V_0 c_X}{10^{k/S} c_S} = -\frac{V_0 c_X}{c_S} \quad (14-16)$$

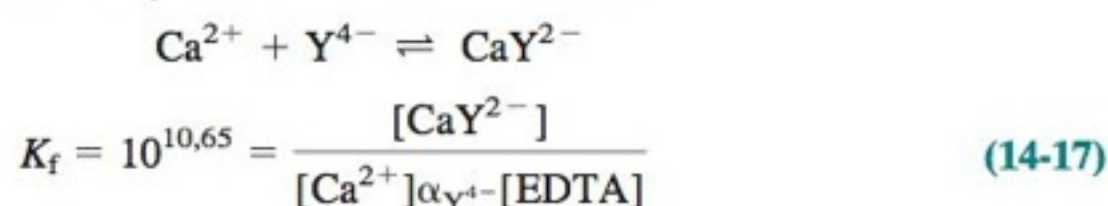
A Equação 14-16 permite obter a concentração da amostra desconhecida c_X a partir de V_0 , c_S e da interseção com o eixo x .

Um dos pontos fracos do método de adição-padrão com eletrodos íon-seletivos é que não podemos determinar o valor de β com a Equação 14-14 aplicada à matriz desconhecida. Podemos determinar β em uma série de soluções-padrão (sem a amostra desconhecida) e usar esse valor para calcular S na função $(V_0 + V_S) 10^{E/S}$ na Equação 14-15. Outro procedimento é adicionar uma matriz conhecida concentrada à amostra desconhecida e a todos os padrões, de tal modo que a matriz seja essencialmente a mesma em todas as soluções.

Tampões de Íons Metálicos

Não há sentido em diluirmos CaCl_2 até 10^{-6} M para padronizarmos um eletrodo íon-seletivo. Nessa baixa concentração, o íon Ca^{2+} será perdido pela adsorção no vidro ou por reação com impurezas.

Uma alternativa é preparar um **tampão de íon metálico** a partir do metal e um ligante adequado. Por exemplo, consideramos a reação do Ca^{2+} com EDTA, em pH 6,00, em que a fração de EDTA na forma Y^{4-} é $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 1,8 \times 10^{-5}$ (Tabela 11-1):



Se concentrações iguais de CaY^{2-} e EDTA estão presentes em uma solução:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K_f \alpha_{\text{Y}^{4-}} [\text{EDTA}]} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{(10^{10,65})(1,8 \times 10^{-5}) [\text{EDTA}]} = 1,2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

R = constante dos gases
 T = temperatura (K)
 n = carga do íon a ser detectado
 F = constante de Faraday

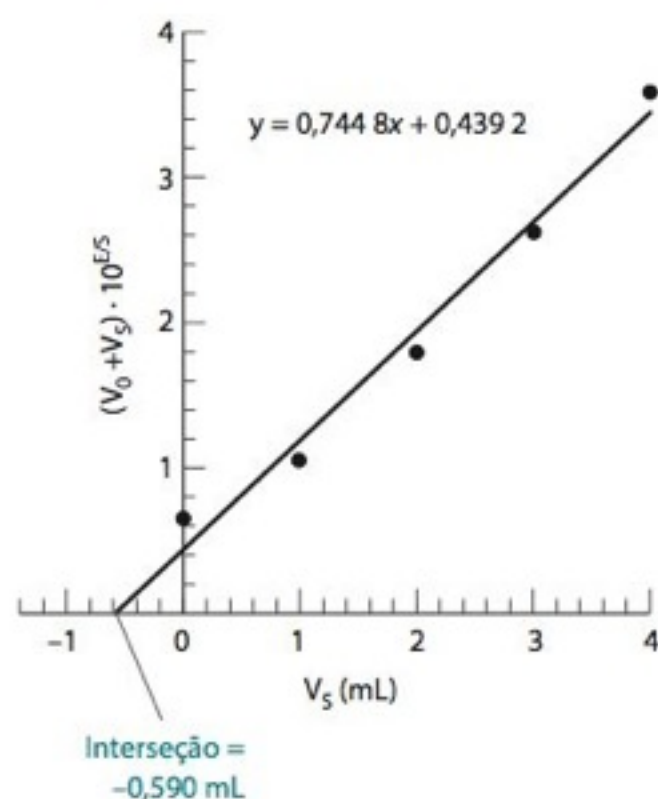


FIGURA 14-30 Gráfico de adição-padrão para um eletrodo íon-seletivo, de acordo com a Equação 14-15. Veja o Exercício 14-F. [Dados obtidos de G. Li, B. J. Polk, L. A. Meazell e D. W. Hatchett, "ISE Analysis of Hydrogen Sulfide in Cigarette Smoke", *J. Chem. Ed.* 2000, 77, 1049.]

Recipientes de plástico são melhores do que os de vidro para soluções muito diluídas de sais de íons metálicos, pois os íons são adsorvidos na superfície do vidro.

$[\text{EDTA}]$ = concentração total de todas as formas de EDTA não ligadas ao íon metálico.
 $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ = fração de EDTA não ligado na forma Y^{4-} .

EXEMPLO Preparando um Tampão de Íon Metálico

Que concentração de EDTA deve ser adicionada a uma solução 0,010 M de CaY^{2-} em pH 6,00 para produzir $[\text{Ca}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-6}$ M?

Solução Usando a Equação 14-17, escrevemos

$$[\text{EDTA}] = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K_f \alpha_{Y^{4-}} [\text{Ca}^{2+}]} = \frac{0,010}{(10^{10,65})(1,8 \times 10^{-5})(1,00 \times 10^{-6})} = 0,012_4 \text{ M}$$

Essas são as concentrações de CaY^{2-} e EDTA que podem ser usadas na prática.

Teste a Você Mesmo Que concentração de EDTA deve ser adicionada a uma solução 0,010 M de CaY^{2-} em pH 6,00 para produzir $[\text{Ca}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-7}$ M? (**Resposta:** 0,12₄ M)

Um tampão de íon metálico é a única maneira de obter $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-12}$ M em uma solução, usada na parte interna do eletrodo na Figura 14-27.

14-8 Sensores Químicos de Estado Sólido³⁶

Sensores químicos de estado sólido são fabricados com a mesma tecnologia usada em microeletrônica para produzir circuitos integrados. O transistor de efeito de campo (sigla inglesa FET) é o principal elemento dos sensores comercialmente disponíveis, como por exemplo, o eletrodo de pH na Figura 14-31.

Semicondutores e Diodos

Semicondutores como o Si (Figura 14-32), o Ge e o GaAs são materiais cuja *resistividade elétrica*³⁷ tem um valor intermediário entre os materiais condutores e os isolantes. Os quatro elétrons de valência presentes nesses materiais, quando puros, estão todos envolvidos

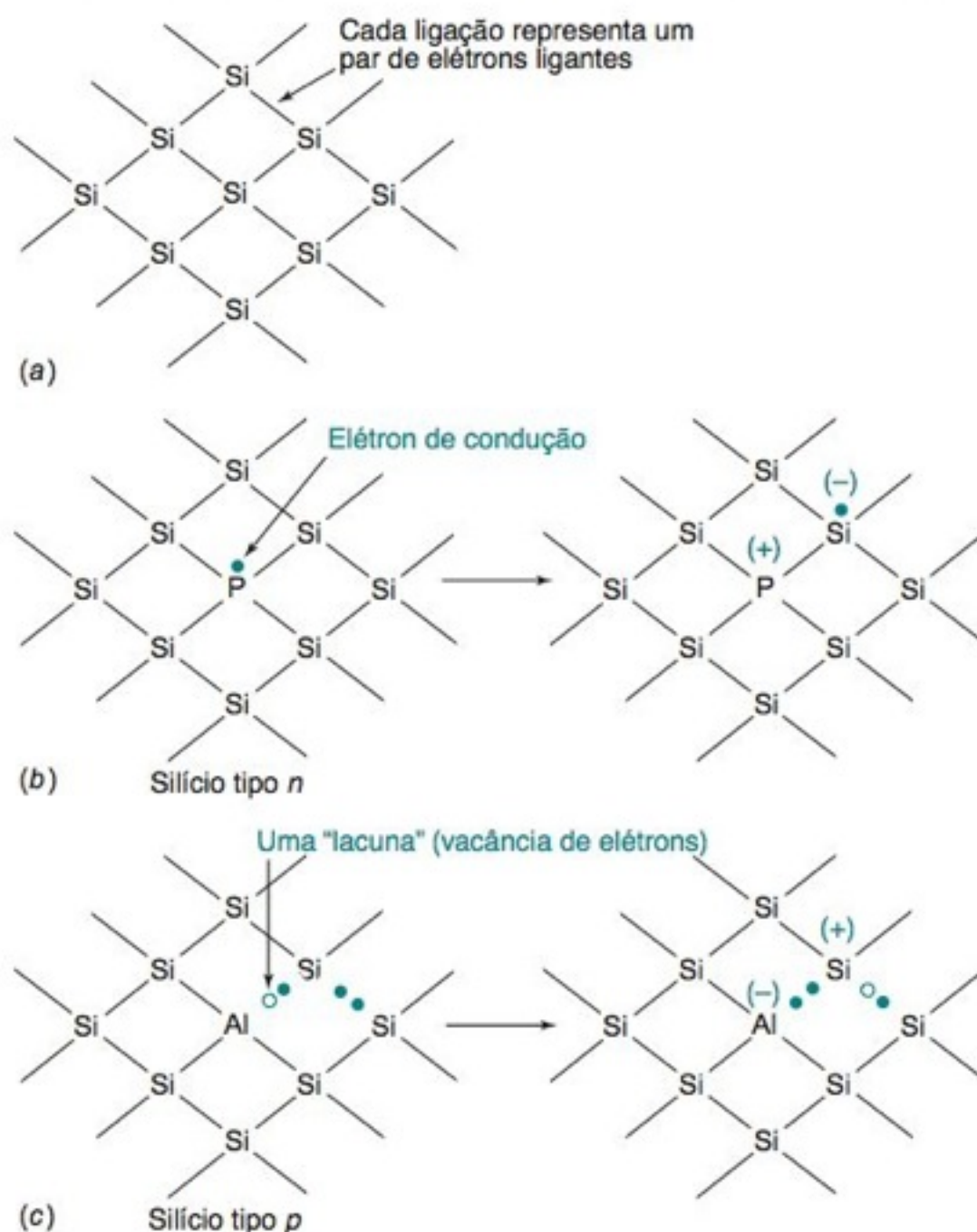


FIGURA 14-33 (a) Os elétrons de valência do silício puro formam uma estrutura onde todas as ligações são do tipo sigma. (b) Um átomo de impureza, neste caso o fósforo, acrescenta mais um elétron extra (-), que é relativamente livre para mover-se dentro do cristal. (c) Um átomo de alumínio como impureza provoca a falta de um elétron necessário para formar uma ligação sigma na estrutura. A lacuna (o), introduzida pelo átomo de alumínio pode ser ocupada por um elétron de uma ligação vizinha, fazendo com que a lacuna efetivamente se mova para a ligação vizinha.

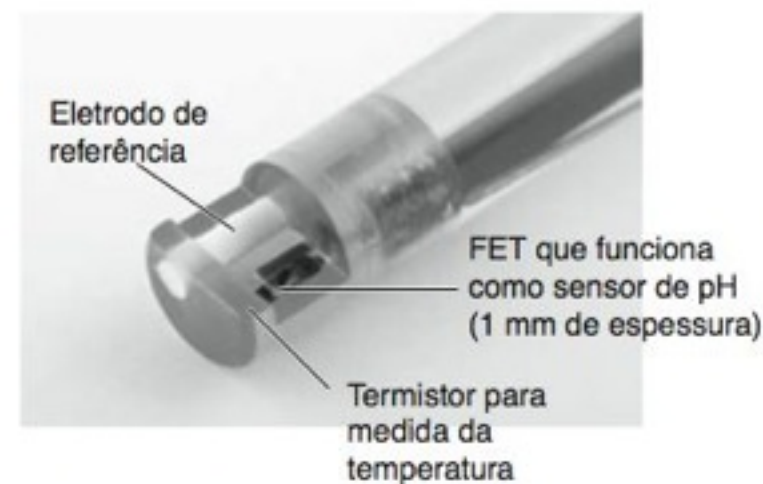


FIGURA 14-31 Eletrodo de pH combinado baseado no transistor de efeito de campo. O termistor é sensível às variações térmicas e usado para a compensação automática de temperatura. [Cortesia de SENTRON, Europe BV.]

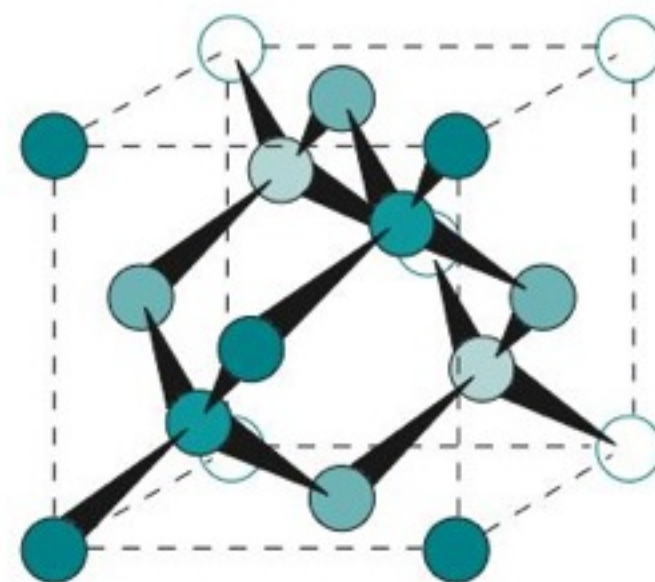


FIGURA 14-32 Estrutura do silício semelhante à do diamante. Cada átomo encontra-se tetraedricamente ligado a outros quatro vizinhos, com uma distância Si-Si de 235 pm. Todos os átomos nesta figura são de Si. A cor mais escura é para os átomos da face frontal do cubo. Átomos com cores cada vez mais suaves estão nos planos que sucessivamente se afastam da face frontal.

É necessário uma *energia de ativação* para que um transportador de carga seja capaz de se mover através de um diodo. Para o Si, é necessário ~0,6 V de polarização direta para termos passagem de corrente elétrica. No caso do Ge, é necessário ~0,2 V.

No caso de uma polarização inversa moderada, não existe passagem de corrente elétrica. Se a diferença de potencial elétrico, aplicada na junção, for suficientemente negativa, ocorre uma *ruptura* e temos um fluxo de corrente na direção inversa.

Quanto mais positiva a porta, mais corrente pode fluir entre a fonte e o dreno.

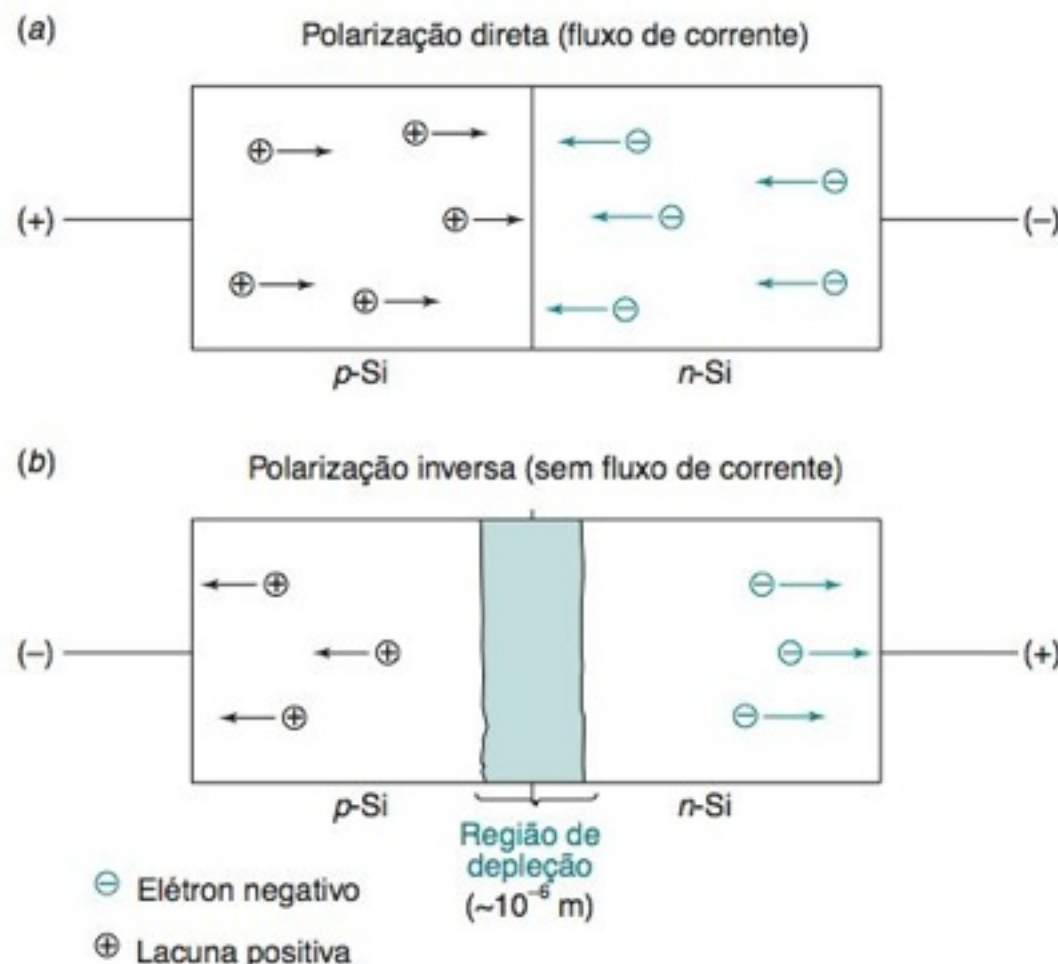


FIGURA 14-34 Comportamento de uma junção pn, mostrando que (a) a corrente pode fluir em condições de polarização direta, mas (b) é impedida de fluir no caso de uma polarização inversa.

em ligações entre os átomos (Figura 14-33a). Uma impureza de fósforo com cinco elétrons de valência produz um elétron de **condução eletrônica** adicional, que está livre para se mover através do cristal (Figura 14-33b). Uma impureza de alumínio possui um elétron de valência a menos que o necessário, criando um vazio na estrutura, denominado **lacuna**, que se comporta como um transportador de carga positiva. Quando um elétron vizinho preenche uma lacuna, temos o surgimento de uma nova lacuna em uma posição adjacente (Figura 14-33c). Um semiconductor com excesso de elétrons de condução é chamado de *tipo n*. Um semiconductor com um excesso de lacunas é chamado de *tipo p*.

Um **diodo** é uma junção pn (Figura 14-34a). Se o silício n se torna negativo em relação ao silício p, elétrons fluem de um circuito elétrico externo para o silício n. Em uma junção pn, os elétrons e lacunas se combinam. À medida que os elétrons se movem do silício p para o circuito, um novo suprimento de lacunas é criado no silício p. O resultado líquido dessas transferências é que uma corrente elétrica flui quando o silício n é polarizado negativamente em relação ao silício p. Diz-se, neste caso, que o diodo está *polarizado no sentido direto*.

Se uma polarização inversa é aplicada (Figura 14-34b), os elétrons são retirados do silício n e as lacunas retiradas do silício p, deixando uma fina *região de depleção*, região isenta de transportadores de carga, próxima à junção pn. O diodo encontra-se *polarizado no sentido inverso* e não conduz corrente elétrica.

Transistores de Efeito de Campo Quimiossensíveis

O *substrato* do **transistor de efeito de campo** na Figura 14-35 é constituído de silício p com duas regiões tipo n, conhecidas como *fonte* e *dreno*. Entre a fonte e o dreno deposita-se uma camada isolante de SiO_2 , revestida por um metal condutor formando uma *porta*. A fonte e o substrato são mantidos em um mesmo potencial elétrico. Quando um potencial é aplicado entre a fonte e o dreno (Figura 14-35a), circula muito pouca corrente, porque a interface dreno-substrato é uma junção pn em polarização inversa.

Se a porta do transistor se tornar positiva em relação ao substrato, os elétrons do substrato serão atraídos na direção da porta formando um canal condutor entre a fonte e o dreno (Figura 14-35b). A corrente fonte-dreno aumenta quando a porta se torna mais positiva. *O potencial na porta controla a passagem de corrente entre a fonte e o dreno.*

A principal característica do transistor de efeito de campo na Figura 14-36 que funciona como um sensor de espécies químicas é a existência de uma camada quimiossensível sobre a porta. Um exemplo, é uma camada de AgBr. Quando exposto a uma solução de nitrato de prata, o íon Ag^+ se adsorve sobre o AgBr (Figura 26-2). Nesse processo de adsorção, a superfície adquire uma carga positiva, levando a um aumento na corrente entre a fonte e o dreno. *A diferença de potencial que deve ser aplicada, por meio de um circuito externo, para fazer com que a corrente fonte-dreno retorne ao seu valor inicial é a resposta do dispositivo para o Ag^+ .* Na Figura 14-37 vemos que o Ag^+ torna a porta mais positiva, enquanto o Br^-

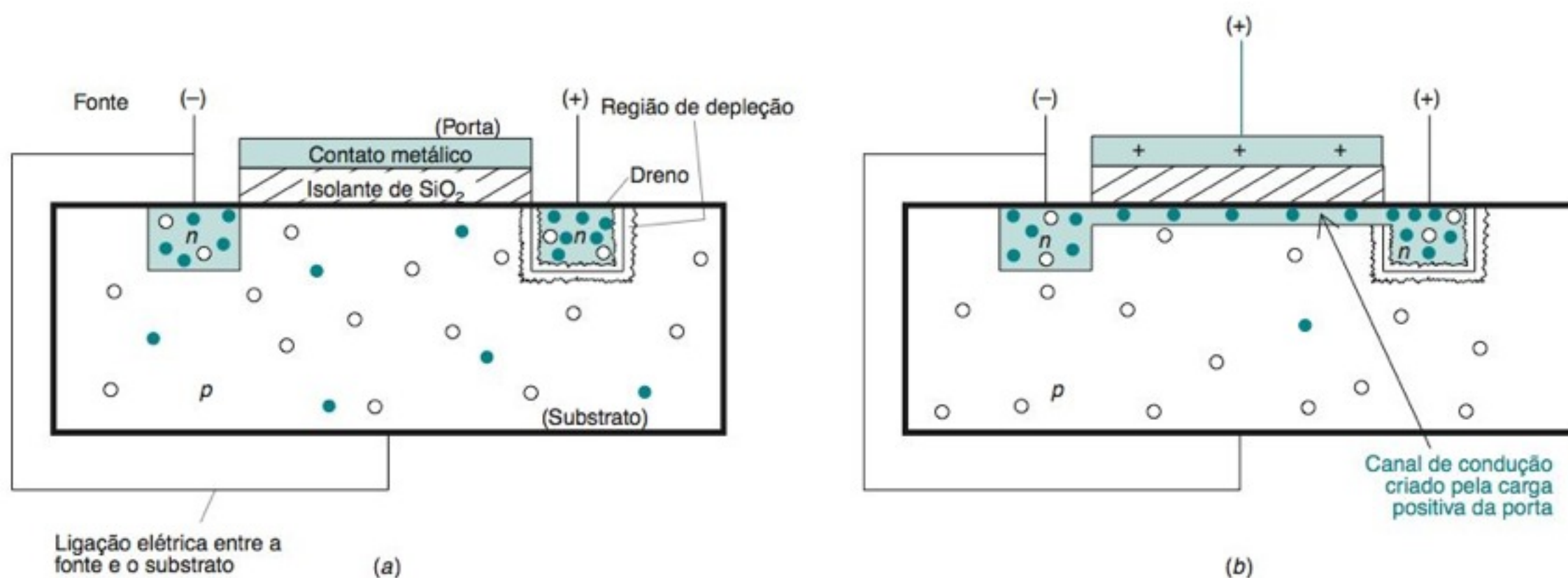


FIGURA 14-35 Operação de um transistor de efeito de campo. (a) Distribuição praticamente aleatória de lacunas e elétrons no substrato, na ausência de um potencial na porta. (b) Um potencial positivo na porta atrai elétrons que então formam um canal condutor na região da porta. Corrente pode fluir através deste canal entre a fonte e o dreno.

faz a porta mais negativa. A resposta é próxima de 59 mV para cada variação de 10 vezes na concentração de analito. O transistor de efeito de campo é menor (Figura 14-31) e mais robusto do que os outros eletrodos íon-seletivos. A superfície quimiossensível tem, normalmente, uma área de apenas 1 mm². Os transistores de efeito de campo *quimiossensíveis* foram projetados para medir espécies, tais como H⁺,³⁸ NH₄⁺, Ca²⁺, NO₃⁻,³⁹ CO₂,⁴⁰ pesticidas (limite de detecção = 10⁻¹² M),^{41,42} adrenalina⁴³ e sequências específicas de DNA.⁴⁴

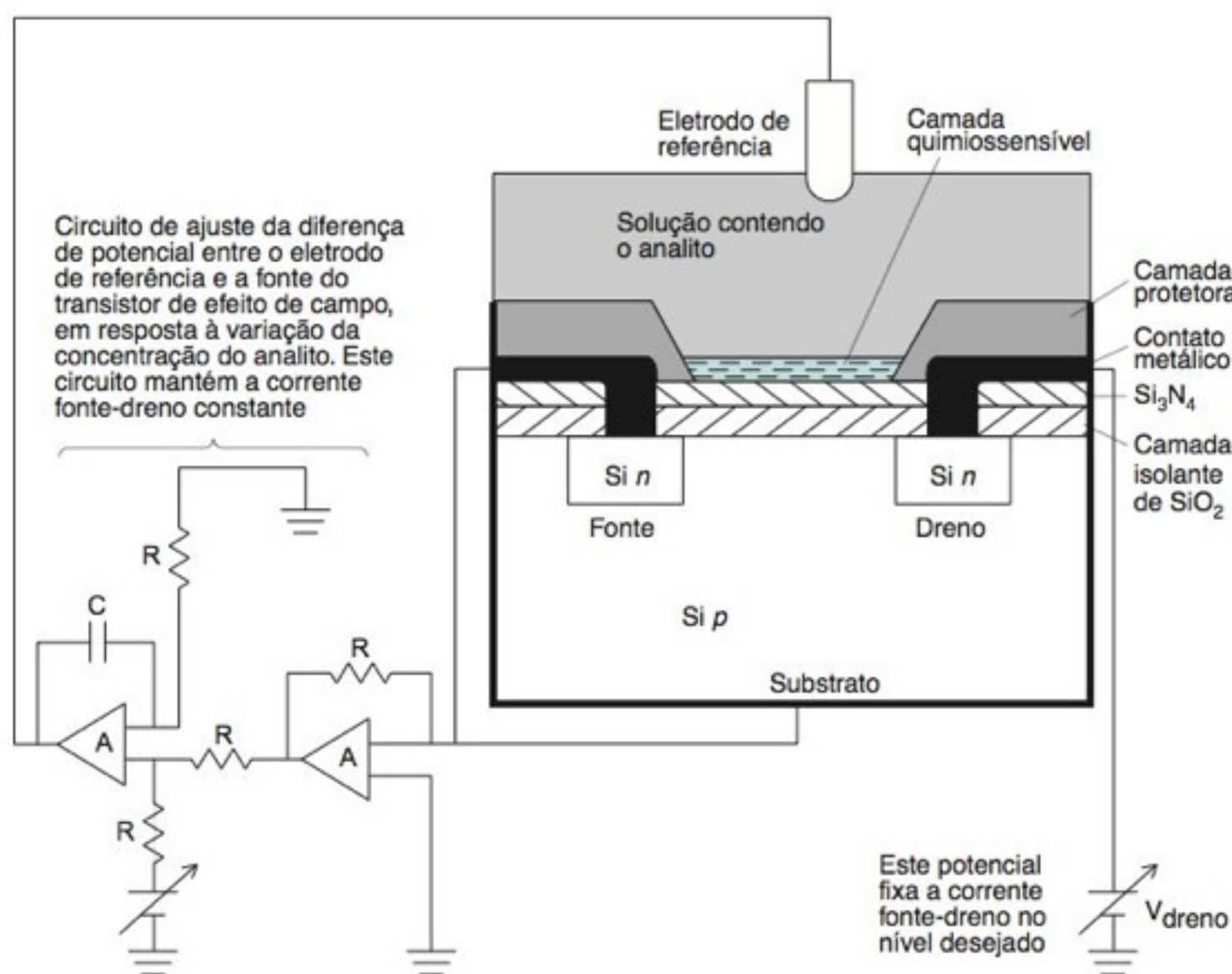


FIGURA 14-36 Funcionamento de um transistor de efeito de campo quimiossensível. A região correspondente à porta do transistor é formada por uma camada isolante de SiO₂ e uma segunda camada de Si₃N₄ (nitreto de silício), impermeável a íons e com melhor estabilidade elétrica. O circuito externo na parte inferior esquerda ajusta a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e a fonte do transistor, em resposta às variações na solução que contém o analito, de tal forma que a corrente fonte-dreno é mantida constante.

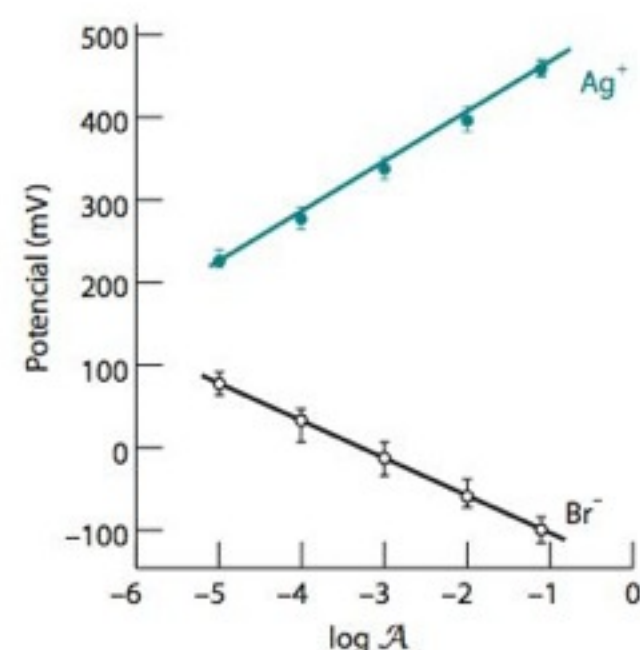


FIGURA 14-37 Resposta de um transistor de efeito de campo com a porta revestida de brometo de prata. Os intervalos de confiança nas barras de erro da figura são de 95% para dados obtidos em 195 sensores, montados a partir de pastilhas de circuito integrado (em inglês, *chip*) diferentes. [De R. P. Buck e D. E. Hackleman, "Field Effect Potentiometric Sensors", *Anal. Chem.* 1977, 49, 2315.]

Termos Importantes

adição-padrão
coeficiente de seletividade
condução de elétrons
diodo
eletrodo combinado
eletrodo composto
eletrodo de calomelano
eletrodo de calomelano saturado (E.C.S.)

eletrodo de prata-cloreto de prata
eletrodo de referência
eletrodo de vidro
eletrodo indicador
eletrodo íon-seletivo
eletrodo íon-seletivo de base líquida
eletrodo íon-seletivo de estado sólido

equilíbrio de troca iônica
erro de sódio
espécies eletroativas
lacuna
matriz
mobilidade
potencial de junção
potenciometria
semicondutor

tampão de íon metálico
transistor de efeito de campo

Resumo

Nas medidas potenciométricas, o eletrodo indicador responde às variações na atividade do analito e o eletrodo de referência é uma meia-célula, que produz um potencial de referência constante. Os eletrodos de referência mais comuns são os de calomelano e prata-cloreto de prata. Os eletrodos indicadores mais usados incluem (1) o eletrodo inerte de Pt, (2) um eletrodo de prata, sensível ao íon Ag^+ , halogenetos e outros íons que reagem com Ag^+ e (3) eletrodos íon-seletivos. Pequenos potenciais de junção desconhecidos, em interfaces líquido-líquido, limitam a exatidão da maioria das medidas potenciométricas.

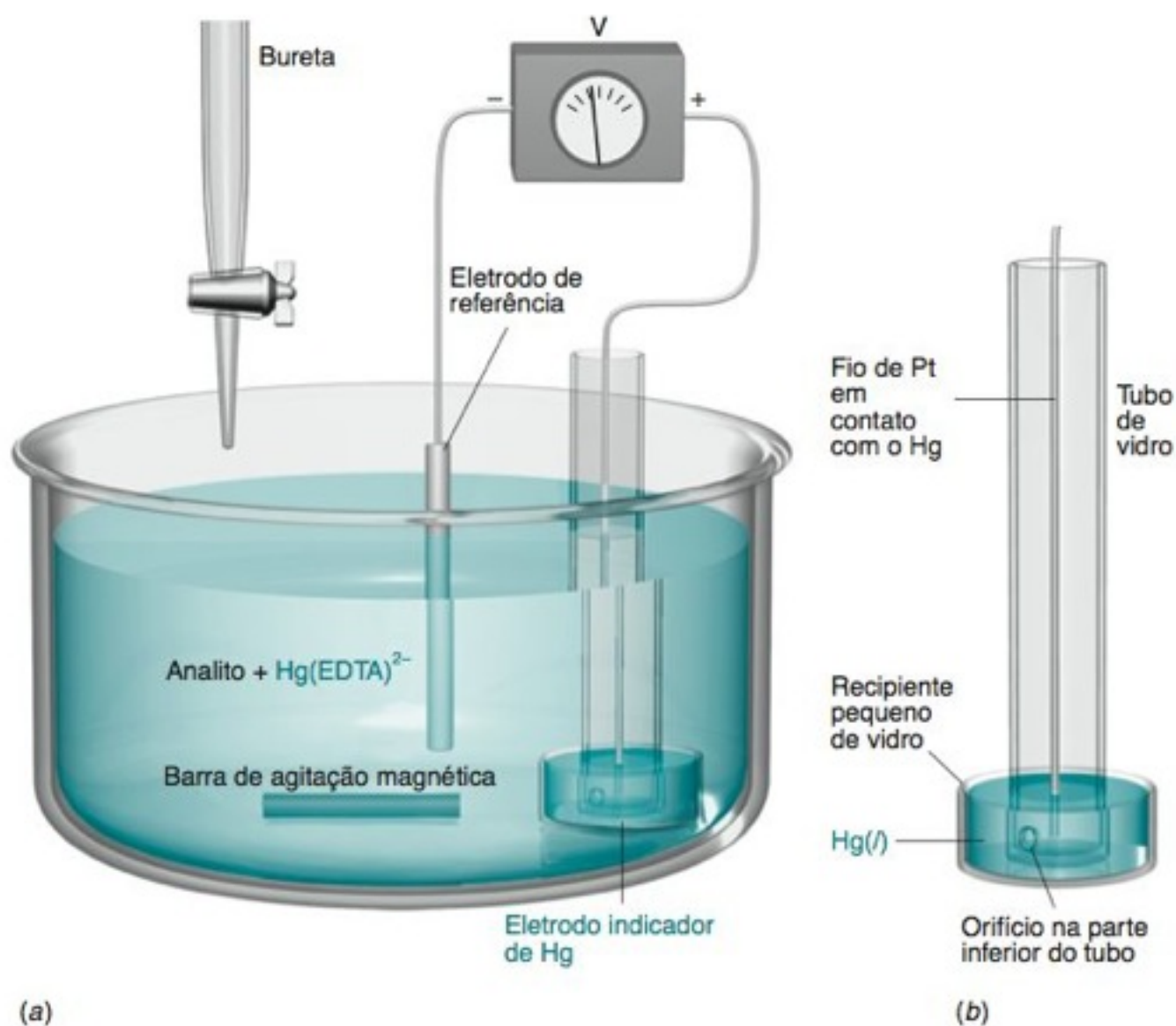
Eletrodos íon-seletivos, incluindo o eletrodo de vidro para pH, respondem, preferencialmente, a um íon que está seletivamente ligado à membrana trocadora de íons do eletrodo. A diferença de potencial (E) através da membrana depende da atividade, (\mathcal{A}_o), do íon ao qual ele é sensível, na solução externa do analito. O potencial de um eletrodo íon-seletivo, a

25°C , é dado pela equação $E(\text{V}) = \text{constante} + (0,059\,16/n) \ln \mathcal{A}_o$, em que n é a carga do íon em estudo. Para íons interferentes (X) com a mesma carga que o íon primário (A), a resposta dos eletrodos íon-seletivos é $E(\text{V}) = \text{constante} + (0,059\,16/n) \log[\mathcal{A}_A + \Sigma K_{A,X}^{\text{Pot}} \mathcal{A}_X]$, em que $\Sigma K_{A,X}^{\text{Pot}}$ é o coeficiente de seletividade para cada espécie. A maioria dos eletrodos íon-seletivos pode ser classificada como de estado sólido, de base líquida e composto. As determinações quantitativas com eletrodos íon-seletivos são feitas usando-se curvas de calibração ou pelo método da adição-padrão. Tampões de íons metálicos são apropriados quando precisamos estabelecer e manter baixas as concentrações de íons. Um transistor de efeito de campo quimiossensível é um dispositivo de estado sólido, com uma camada quimicamente sensível, capaz de alterar as propriedades elétricas de um semicondutor em resposta a mudanças no ambiente químico.

Exercícios

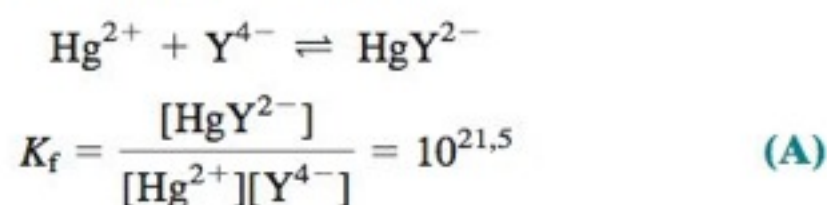
14-A. O aparelho na Figura 14-7 foi usado para monitorar a titulação de 50,0 mL de AgNO_3 0,100 M com NaBr 0,200 M. Calcule a diferença de potencial da célula eletroquímica para cada um dos seguintes volumes adicionados de NaBr : 1,0; 12,5; 24,0; 24,9; 25,1; 26,0; e 35,0 mL, e esboce a curva de titulação.

14-B. O aparelho mostrado na figura vista a seguir pode ser usado para acompanhar o andamento de uma titulação com EDTA, que deu origem às curvas da Figura 11-10. O elemento principal da célula eletroquímica é um reservatório de Hg líquido em contato com a solução e com um fio de Pt. Uma pequena



(a) Dispositivo para o Exercício 14-B. (b) Vista ampliada do eletrodo de mercúrio.

quantidade de HgY^{2-} , adicionada ao analito, entra em equilíbrio com quantidades muito pequenas de Hg^{2+} :



O equilíbrio redox $\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}(l)$ é estabelecido rapidamente na superfície do eletrodo de Hg, de tal modo que a equação de Nernst para a célula eletroquímica pode ser escrita na forma

$$E = E_+ - E_- = \left(0,852 - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} \right) \right) - E_- \quad (\text{B})$$

em que E_- é o potencial constante do eletrodo de referência. A partir da Equação A, podemos escrever $[\text{Hg}^{2+}] = [\text{HgY}^{2-}]/K_f[\text{Y}^{4-}]$, e esta expressão pode ser substituída na Equação B, obtendo-se

$$E = 0,852 - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{[\text{Y}^{4-}]K_f}{[\text{HgY}^{2-}]} \right) - E_-$$

$$= 0,852 - E_- - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{K_f}{[\text{HgY}^{2-}]} \right) - \frac{0,05916}{2} \log [\text{Y}^{4-}] \quad (\text{C})$$

em que K_f é a constante de formação para HgY^{2-} . Esse dispositivo responde desse modo à mudança de concentração do EDTA durante a titulação.

Suponha que 50,0 mL de uma solução de MgSO_4 0,010 0 M são titulados com uma solução de EDTA 0,020 0 M, em pH 10,0, através do aparelho mostrado na figura anterior, com o E.C.S. como eletrodo de referência. Suponha que o analito contenha $\text{Hg}(\text{EDTA})^{2-}$ $1,0 \times 10^{-4}$ M, adicionado no início da titulação. Calcule a diferença de potencial da célula eletroquímica, nos volumes adicionados de EDTA de 0; 10,0; 20,0; 24,9; 25,0 e 26,0 mL.

14-C. Um eletrodo íon-seletivo de estado sólido para de fluoreto responde ao íon F^- , mas não ao HF. Esse eletrodo também responde ao íon hidróxido em concentrações altas, quando $[\text{OH}^-] \approx [\text{F}^-]/10$. Suponha que esse eletrodo fornece um potencial de +100 mV (contra o E.C.S.) em uma solução de NaF 10^{-5} M e +41 mV em uma solução de NaF 10^{-4} M. Esboce, qualitativamente, como o potencial irá variar se o eletrodo for imerso em uma solução de NaF 10^{-5} M e o pH variar de 1 a 13.

14-D. Um eletrodo comercial de membrana de vidro seletivo para o íon sódio possui um coeficiente de seletividade $K_{\text{Na}^+, \text{H}^+}^{\text{Pot}} = 36$. Quando esse eletrodo foi imerso em uma solução de NaCl

1,00 mM, em pH 8,00, um potencial de -38 mV (contra o E.C.S.) foi registrado.

(a) Desprezando os coeficientes de atividade, calcule o potencial com a Equação 14-10 se o eletrodo for imerso em uma solução de NaCl 5,00 mM, em pH 8,00.

(b) Qual será o potencial para uma solução de NaCl 1,00 mM em pH 3,87? Podemos observar que o pH é uma variável crítica para o funcionamento do eletrodo de sódio.

14-E. Um eletrodo sensível ao gás amônia forneceu os seguintes pontos de calibração, quando todas as soluções continham NaOH 1 M:

$\text{NH}_3(\text{M})$	$E(\text{mV})$	$\text{NH}_3(\text{M})$	$E(\text{mV})$
$1,00 \times 10^{-5}$	268,0	$5,00 \times 10^{-4}$	268,0
$5,00 \times 10^{-5}$	310,0	$1,00 \times 10^{-3}$	286,4
$1,00 \times 10^{-4}$	326,8	$5,00 \times 10^{-3}$	427,6

Uma amostra de alimento seco pesando 312,4 mg foi digerida pelo procedimento de Kjeldahl (Seção 10-8) para converter todo o nitrogênio em NH_4^+ . A solução da digestão foi diluída a 1,00 L, e 20,0 mL foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL. Uma alíquota de 20,0 mL foi tratada com 10,0 mL de uma solução contendo NaOH 10,0 M e NaI suficiente para complexar todo o Hg, que funciona como catalisador na digestão, e diluída a 100,0 mL. Quando analisada com um eletrodo seletivo para amônia, essa solução forneceu um potencial de 339,3 mV. Calcule a porcentagem, em massa, de nitrogênio na amostra de alimento.

14-F. O H_2S proveniente da fumaça de cigarro foi coletado borbulhando-se fumaça em uma solução aquosa de NaOH e analisado com um eletrodo seletivo para o íon sulfeto. Adições-padrão com um volume V_s , contendo Na_2S na concentração $c_s = 1,78$ mM, foram feitas a $V_0 = 25,0$ mL de amostra desconhecida e a resposta do eletrodo (E) foi medida.

$V_s(\text{mL})$	$E(\text{V})$	$V_s(\text{mL})$	$E(\text{V})$
0	0,046 5	3,00	0,030 0
1,00	0,040 7	4,00	0,026 5
2,00	0,034 4		

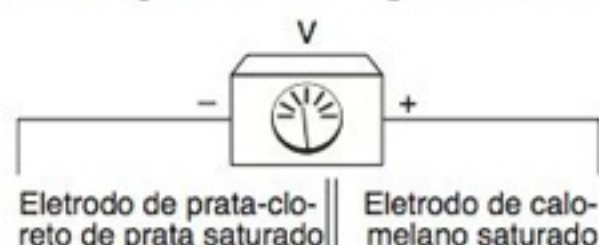
A partir de uma curva de calibração separada, determinou-se pela Equação 14-14 que $\beta = 0,985$. Com $T = 298,15$ e $n = -2$ (a carga do íon S^{2-}), construa um gráfico de adição-padrão, com a Equação 14-12, para determinar a concentração do íon sulfeto na amostra desconhecida.

Problemas

Eletrodos de Referência

14-1. (a) Escreva as meias-reações para os eletrodos de referência de prata-cloreto de prata e calomelano.

(b) Faça a previsão do potencial da seguinte célula eletroquímica:



14-2. Converta os potenciais a seguir. Os eletrodos de referência de $\text{Ag}|\text{AgCl}$ e calomelano estão saturados com KCl.

- (a)** 0,523 V contra E.P.H. = ? contra $\text{Ag}|\text{AgCl}$
- (b)** -0,111 V contra $\text{Ag}|\text{AgCl}$ = ? contra E.P.H.
- (c)** -0,222 V contra E.C.S. = ? contra E.P.H.
- (d)** 0,023 V contra $\text{Ag}|\text{AgCl}$ = ? contra E.C.S.
- (e)** -0,023 V contra E.C.S. = ? contra $\text{Ag}|\text{AgCl}$

14-3. Suponha que o eletrodo prata-cloreto de prata na Figura 14-2 é substituído por um eletrodo de calomelano saturado. Calcule o potencial da célula eletroquímica se $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 2,5 \times 10^{-3}$.

14-4. A partir dos potenciais vistos a seguir, calcule a atividade do Cl^- em KCl 1M.

$$E^\circ(\text{eletrodo de calomelano}) = 0,268 \text{ V}$$

$E(\text{eletrodo de calomelano, 1 M KCl}) = 0,280 \text{ V}$

14-5. Para um eletrodo de prata-cloreto de prata foram observados os seguintes potenciais:

$$E^\circ = 0,222 \text{ V} \quad E(\text{KCl saturado}) = 0,197 \text{ V}$$

A partir desses potenciais calcule a atividade do Cl^- em KCl saturado. Calcule o valor de E para um eletrodo de calomelano saturado com KCl, dado que E° para o eletrodo de calomelano é 0,268 V. (Sua resposta não será exatamente o valor de 0,241 V usado neste livro.)

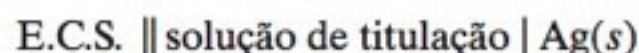
Eletrodos Indicadores

14-6. Uma célula eletroquímica foi preparada pela imersão de um fio de cobre e de um eletrodo de calomelano saturado em uma solução de CuSO_4 0,10 M. O fio de Cu foi ligado ao terminal positivo de um potenciômetro, e o eletrodo de calomelano foi ligado ao terminal negativo.

- (a) Escreva a meia-reação para o eletrodo de Cu.
- (b) Escreva a equação de Nernst para o eletrodo de Cu.
- (c) Calcule a diferença de potencial da célula eletroquímica.

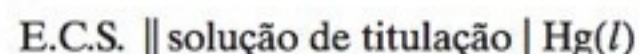
14-7. Explique por que um eletrodo de prata pode ser um eletrodo indicador para Ag^+ e para halogenetos.

14-8. 10,00 mL de uma solução de AgNO_3 0,050 0 M foram titulados com uma solução de NaBr 0,025 0 M na seguinte célula eletroquímica:



Determine o potencial da célula eletroquímica para os volumes adicionados de titulante de 0,1 e 30,0 mL.

14-9. Uma amostra contendo 50,0 mL de EDTA 0,100 M, tamponada em pH 10,00, foi titulada com 50,0 mL de uma solução de $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 0,020 0 M, na célula eletroquímica mostrada no Exercício 14-B:

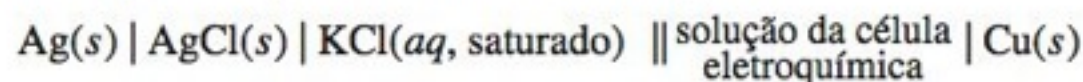


A partir do potencial da célula eletroquímica $E = -0,027 \text{ V}$, calcule a constante de formação do $\text{Hg}(\text{EDTA})^{2-}$.

14-10. Considere a célula eletroquímica E.C.S. \parallel solução da célula $\mid \text{Pt}(s)$, cujo potencial é $-0,126 \text{ V}$. A solução da célula contém 2,00 mmol de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, 1,00 mmol de FeCl_3 , 4,00 mmol de Na_2EDTA e grande quantidade de tampão, pH 6,78, em um volume de 1,00 L.

- (a) Escreva a reação para a meia-célula da direita.
- (b) Encontre o valor de $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ na solução da célula. (Esse valor é a razão dos íons *não complexados*.)
- (c) Encontre a razão das constantes de formação: (K_f para FeEDTA^-)/(K_f para FeEDTA^{2-}).

14-11. Um desafio envolvendo equilíbrio: Eis aqui uma célula eletroquímica que certamente vai lhe agradar:



A solução da célula foi feita misturando-se

- 25,0 mL de KCN 4,00 mM
- 25,0 mL de $\text{KCu}(\text{CN})_2$ 4,00 mM
- 25,0 mL de ácido HA 0,400 M, com $\text{p}K_a = 9,50$
- 25,0 mL de solução de KOH

O potencial medido foi $-0,440 \text{ V}$. Calcule a molaridade da solução de KOH. Suponha que praticamente todo o cobre(I) está na forma de $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$. Um pouco de HCN provém da reação de KCN com HA. Despreze a pequena quantidade de HA consumida pela reação com o KCN. Para a meia-célula da direita, a reação é $\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s) + 2\text{CN}^-$. Procedimento sugerido: A partir de E , determine $[\text{CN}^-]$. A partir de $[\text{CN}^-]$, determine o pH. A partir do pH, calcule quanto OH^- foi adicionado.

Potencial de Junção

14-12. O que causa o potencial de junção? O que faz com que a existência desse potencial limite a exatidão das análises potenciométricas? Identifique uma célula eletroquímica, nas ilustrações na Seção 13-2, que não possui potencial de junção.

14-13. Porque o potencial de junção da célula eletroquímica $\text{HCl } 0,1 \text{ M} \mid \text{KCl } 0,1 \text{ M}$, tem, na Tabela 14-2, sinal oposto e maior magnitude que o potencial do $\text{NaCl } 0,1 \text{ M} \mid \text{KCl } 0,1 \text{ M}$?

14-14. Que lado da junção líquida $\text{KNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M} \mid \text{NaCl } 0,1 \text{ M}$ será negativo?

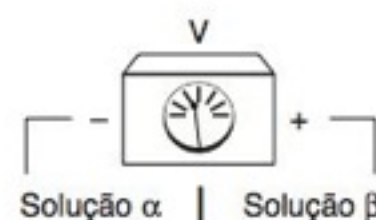
14-15. Veja a nota de rodapé da Tabela 14-1. Quantos segundos levarão para (a) H^+ e (b) NO_3^- migrarem uma distância de 12,0 cm em um campo de $7,80 \times 10^3 \text{ V/m}$?

14-16. Suponha que uma célula eletroquímica ideal hipotética como a da Figura 13-7 foi montada para medir E° para a meia-reação $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$.

- (a) Calcule a constante de equilíbrio para a reação líquida da célula eletroquímica.
- (b) Se tivéssemos um potencial de junção de $+2 \text{ mV}$ (aumentando o valor de E de 0,799 para 0,801 V), qual seria a porcentagem de aumento do valor da constante de equilíbrio calculada?
- (c) Responda os itens (a) e (b) usando, para a reação da prata, o valor de E° igual a 0,100 V, em vez de 0,799 V.

14-17. Explique como a célula eletroquímica $\text{Ag}(s) \mid \text{AgCl}(s) \mid \text{HCl } 0,1 \text{ M} \mid \text{KCl } 0,1 \text{ M} \mid \text{AgCl}(s) \mid \text{Ag}(s)$ pode ser usada para determinar o potencial de junção $\text{HCl } 0,1 \text{ M} \mid \text{KCl } 0,1 \text{ M}$.

14-18. Equação de Henderson. O potencial de junção, E_j , entre as soluções α e β pode ser estimado por meio da equação de Henderson:



$$E_j \approx \frac{\sum_i \frac{z_i u_i}{z_i} [C_i(\beta) - C_i(\alpha)]}{\sum_i z_i u_i [C_i(\beta) - C_i(\alpha)]} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i z_i u_i C_i(\alpha)}{\sum_i z_i u_i C_i(\beta)}$$

em que z_i é a carga da espécie i , u_i é a mobilidade da espécie i (Tabela 14-1), $C_i(\alpha)$ é a concentração da espécie i na fase α e $C_i(\beta)$ é a concentração na fase β . (Em nosso caso, faremos uma aproximação ao omitirmos os coeficientes de atividade.)

(a) Usando a sua calculadora, mostre que o potencial de junção de $\text{HCl } 0,1 \text{ M} \mid \text{KCl } 0,1 \text{ M}$ é, a 25°C , 26,9 mV. (Lembre-se de que $(RT/F) \ln x = 0,05916 \log x$.)

(b) Prepare uma planilha eletrônica para reproduzir o resultado em (a). Com essa planilha eletrônica, calcule e construa um

gráfico do potencial de junção para o sistema $\text{HCl } 0,1 \text{ M} \mid \text{KCl } x \text{ M}$, em que x varia de 1 mM a 4 M.

(c) Use a sua planilha eletrônica para verificar o comportamento do potencial de junção do sistema $\text{HCl } y \text{ M} \mid \text{KCl } x \text{ M}$, em que $y = 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$ e 10^{-1} M e $x = 1 \text{ mM}$ ou 4 M .

Medidas de pH com o Eletrodo de Vidro

14-19. Descreva como é possível calibrarmos um eletrodo de pH e medirmos o pH do sangue (que é $\sim 7,5$) a 37°C . Use os tampões-padrão da Tabela 14-3.

14-20. Quais são as fontes de erro associadas às medidas de pH usando o eletrodo de vidro?

14-21. Se o eletrodo C na Figura 14-18 é colocado em uma solução de pH 11,0, qual será o pH lido?

14-22. Qual(ais) tampão(ões) do National Institute of Standards and Technology, podem ser usados para calibrar um eletrodo para medidas de pH na faixa de 3-4?

14-23. Por que os eletrodos de vidro tendem a indicar um valor de pH menor do que o pH real em soluções fortemente básicas?

14-24. Suponha que o eletrodo externo $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ na Figura 14-11 contenha uma solução salina em vez de uma solução saturada de KCl. Inicialmente, o eletrodo é calibrado a 25°C , em pH 6,54, com um tampão diluído contendo KCl 0,1 M. O eletrodo é então mergulhado em um segundo tampão, com o mesmo valor de pH e à mesma temperatura, mas com uma concentração de KCl 3,5 M. Use a Tabela 14-2 para estimar qual será a variação de pH, quando substituirmos os tampões.

14-25. (a) Quando a diferença no pH através da membrana de um eletrodo de vidro, a 25°C , é 4,63 unidades, qual é a diferença de potencial elétrico produzida por esse gradiente de pH?

(b) Qual será o valor desse potencial para a mesma diferença de pH a 37°C ?

14-26. Na calibração de um eletrodo de vidro, um tampão de di-hidrogenofosfato de potássio 0,025 m/hidrogenofosfato dissódico 0,025 m (Tabela 14-3) forneceu uma leitura de $-18,3 \text{ mV}$, a 20°C , e um tampão de hidrogenoftalato de potássio deu a leitura de $+146,3 \text{ mV}$. Qual é o pH de uma amostra que fornece uma leitura de $+50,0 \text{ mV}$? Qual é o coeficiente angular da curva de calibração (mV/unidades de pH) e qual é o coeficiente angular teórico a 20°C ? Encontre o valor de β na Equação 14-6.

14-27. Problema de atividade. O tampão KH_2PO_4 0,0250 m/ Na_2HPO_4 0,0250 m, tampão (6) na Tabela 14-3, tem um pH de 6,865, a 25°C .

(a) Mostre que a força iônica do tampão, μ , é 0,100 m.

(b) A partir dos valores de pH e K_2 , para o ácido fosfórico, determine a razão entre os coeficientes de atividade, $\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}/\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^+}$ quando $\mu = 0,100 \text{ m}$.

(c) Precisamos, urgentemente, preparar um tampão pH 7,000 para calibrarmos um instrumento.⁴⁵ Usando-se a razão entre os coeficientes de atividade definida no item (b), podemos preparar este tampão com um valor exato se a força iônica do meio for mantida em 0,100 m. Que molalidades de KH_2PO_4 e Na_2HPO_4 devem estar presentes na solução do tampão para termos um pH 7,000 e uma força iônica 0,100 m?

Eletrodos Íon-Seletivos

14-28. Explique, com suas palavras, o princípio de funcionamento dos eletrodos íon-seletivos. Qual é a diferença entre um eletrodo íon-seletivo composto e um eletrodo íon-seletivo simples?

14-29. Qual é a informação do coeficiente de seletividade? É melhor termos um coeficiente de seletividade grande ou pequeno?

14-30. O que faz um eletrodo íon-seletivo de base líquida ser específico para um determinado analito?

14-31. Por que é preferível usarmos um tampão de íon metálico para termos um valor de $pM = 8$, se é bem mais simples dissolvermos uma quantidade suficiente de mols de um sal deste íon para obtermos uma solução 10^{-8} M ?

14-32. Por que usamos padrões com uma concentração constante e alta de um sal inerte para determinar, com um eletrodo íon-seletivo, a concentração de uma solução diluída contendo um determinado analito?

14-33. Um eletrodo seletivo para o íon cianeto obedece à equação

$$E = \text{constante} - 0,05916 \log[\text{CN}^-]$$

O potencial medido foi $-0,230 \text{ V}$ quando o eletrodo foi imerso em uma solução de NaCN 1,00 mM.

(a) Com o potencial medido, calcule o valor da constante na equação anterior.

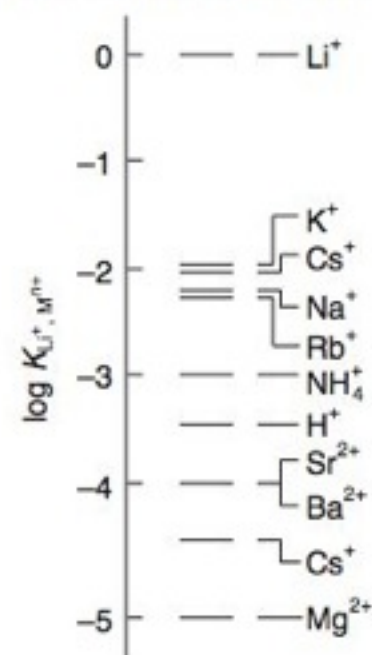
(b) Usando o resultado de (a), determine a concentração de CN^- se $E = -0,300 \text{ V}$.

(c) Sem usar a constante calculada em (a), determine a concentração de CN^- se $E = -0,300 \text{ V}$.

14-34. Qual será a variação (em volts) do potencial de um eletrodo íon-seletivo de Mg^{2+} se o eletrodo é retirado de uma solução de MgCl_2 $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ e colocado em uma solução de MgCl_2 $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, a 25°C ?

14-35. O potencial elétrico devido a presença do íon F^- na água não fluoretada em Foxboro, Massachusetts, EUA, foi 40,0 mV mais positivo que o potencial da água de torneira em Providence, Rhode Island, EUA, quando medido por um eletrodo seletivo para o íon F^- , com uma resposta que segue, a 25°C , a equação de Nernst. A cidade de Providence mantém sua água fluoretada no nível recomendado de $1,00 \pm 0,05 \text{ mg de F}^-/\text{L}$. Qual é a concentração de F^- em mg/L na água da cidade de Foxboro? (Despreze, em seus cálculos, a incerteza.)


14-36. As seletividades para um eletrodo seletivo ao íon Li^+ são indicadas no diagrama visto a seguir. Qual é o íon de metal alcalino (Grupo I) que causa a maior interferência? Qual é o íon de metal alcalino-terroso (Grupo 2) que causa a maior interferência? Quantas vezes a concentração de K^+ deve ser maior que a do Li^+ para que ambos os íons tenham a mesma resposta?



14-37. Um tampão de íon metálico foi preparado a partir de uma solução de ML 0,030 M e uma solução de L 0,020 M, em que ML é um complexo metal-ligante e L é o ligante livre.



Calcule a concentração de íon metálico livre, M, nesse tampão.

14-38.  *Curva de calibração e propagação de incerteza para expoentes.* Os dados a seguir foram obtidos quando um eletrodo seletivo para o íon Ca^{2+} foi imerso em uma série de soluções-padrão cuja força iônica foi mantida constante em 2,0 M.

$\text{Ca}^{2+}(\text{M})$	$E(\text{mV})$
$3,38 \times 10^{-5}$	-74,8
$3,38 \times 10^{-4}$	-46,4
$3,38 \times 10^{-3}$	-18,7
$3,38 \times 10^{-2}$	+10,0
$3,38 \times 10^{-1}$	+37,7

(a) Construa uma curva de calibração e calcule, pelo método dos mínimos quadrados, o coeficiente angular e a interseção com o eixo y e seus respectivos desvios-padrão.

(b) Calcule o valor de β na Equação 14-13.

(c) Para um potencial medido, a curva de calibração fornece o valor de $\log[\text{Ca}^{2+}]$. Podemos calcular $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{\log[\text{Ca}^{2+}]}$. Utilizando as regras para propagação de incerteza da Tabela 3-1, calcule $[\text{Ca}^{2+}]$ (e sua incerteza associada) de uma amostra que teve uma leitura de $-22,5 (\pm 0,3)$ mV em quatro medidas repetidas.

14-39. O coeficiente de seletividade, $K_{\text{Li}^+, \text{H}^+}^{\text{Pot}}$, para um eletrodo seletivo ao íon Li^+ é 4×10^{-4} . Quando esse eletrodo é imerso em uma solução de Li^+ $3,44 \times 10^{-4}$ M, em pH 7,2, o potencial medido é $-0,333$ V, contra o E.C.S. Qual será o potencial se o pH diminuir para 1,1 mantendo-se a força iônica constante?

14-40. *Adição-padrão* Um determinado eletrodo seletivo composto, para CO_2 , semelhante ao mostrado na Figura 14-28, tem seu funcionamento descrito pela equação $E = \text{constante} - [\beta RT(\ln 10)/2F] \log[\text{CO}_2]$, onde R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta (303,15K), F a constante de Faraday e $\beta = 0,933$ (obtido a partir de uma curva de calibração separada). $[\text{CO}_2]$ corresponde à concentração de todas as formas de dióxido de carbono dissolvido no valor de pH do experimento, que foi 5,0. Adições-padrão, cada uma com um volume V_s contendo uma concentração-padrão $c_s = 0,0200$ M de NaHCO_3 , foram feitas a uma amostra de concentração desconhecida, cujo volume inicial era $V_0 = 55,0$ mL.

$V_s(\text{mL})$	$E(\text{V})$	$V_s(\text{mL})$	$E(\text{V})$
0	0,079 0	0,300	0,058 8
0,100	0,072 4	0,800	0,050 0
0,200	0,065 3		

Construa um gráfico com a Equação 14-15 e determine o valor da $[\text{CO}_2]$ na amostra desconhecida.

14-41. *Adição-padrão com intervalo de confiança.* Utilizando-se um eletrodo seletivo para amônia, mediu-se amônia em água do mar. Uma alíquota de 100 mL de água do mar foi tratada com 1,00 mL de NaOH 10 M para converter NH_4^+ em NH_3 . Portanto, $V_0 = 101,0$ mL. Foi feita então uma leitura com o eletrodo. Em seguida uma série de alíquotas de 10,00 mL do padrão NH_4^+Cl^- foram adicionadas e os resultados são vistos a seguir.

$V_s(\text{mL})$	$E(\text{V})$	$V_s(\text{mL})$	$E(\text{V})$
0	-0,084 4	30,00	-0,039 4
10,00	-0,058 1	40,00	-0,034 7
20,00	-0,046 9		

FONTE: Dados provenientes de H. Van Ryswy, E. W. Hall, S. J. Petesch e A. E. Wiedeman, "Extending the Marine Microcosm Laboratory", *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 306.

O padrão contém 100,0 ppm (mg/L) de nitrogênio na forma de NH_4^+Cl^- . Um experimento separado determinou que o coeficiente angular do eletrodo $\beta RT(\ln 10)/F$ é 0,056 6 V.

(a) Prepare um gráfico de adição-padrão. Determine a concentração e o intervalo de confiança de 95% para o nitrogênio da amônia (ppm) nos 100,0 mL de água do mar.

(b) Adição-padrão funciona melhor se as adições aumentam a concentração inicial de analito de 1,5 a 3 vezes. Este experimento cai em tal faixa? Uma crítica a este experimento é que a adição de muito padrão gera um erro devido aos padrões contribuírem em demasia para o resultado calculado e o peso introduzido na leitura da solução inicial não ser suficiente.

14-42. Os dados vistos a seguir foram obtidos do gráfico no Boxe 14-2, onde o método das soluções separadas foi usado para medir coeficientes de seletividade para um eletrodo íon-seletivo de sódio a 21,5°C. Use a Equação 14-11 para calcular $\log K^{\text{Pot}}$ para cada reta vista a seguir.

$$(E_{\text{Mg}^{2+}} - E_{\text{Na}^+}) \text{ a } \mathcal{A} = 10^{-3} = -0,385 \text{ V} \Rightarrow \log K_{\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}}^{\text{Pot}} = ?$$

$$(E_{\text{Mg}^{2+}} - E_{\text{Na}^+}) \text{ a } \mathcal{A} = 10^{-2} = -0,418 \text{ V} \Rightarrow \log K_{\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}}^{\text{Pot}} = ?$$

$$(E_{\text{K}^+} - E_{\text{Na}^+}) \text{ a } \mathcal{A} = 10^{-3} = -0,285 \text{ V} \Rightarrow \log K_{\text{Na}^+, \text{K}^+}^{\text{Pot}} = ?$$

$$(E_{\text{K}^+} - E_{\text{Na}^+}) \text{ a } \mathcal{A} = 10^{-1,5} = -0,285 \text{ V} \Rightarrow \log K_{\text{Na}^+, \text{K}^+}^{\text{Pot}} = ?$$

14-43. O eletrodo íon-seletivo para H^+ na sonda espacial *Phoenix Mars Lander* tem coeficientes de seletividade $K_{\text{H}^+, \text{Na}^+}^{\text{Pot}} = 10^{-8,6}$ e $K_{\text{H}^+, \text{Ca}^{2+}}^{\text{Pot}} = 10^{-7,8}$. Seja A o íon primário a que o eletrodo é sensível e seja sua carga z_A . Suponha que X seja um íon interferente com carga z_X . O erro relativo na atividade do íon primário devido ao íon interferente é⁴⁶

$$\text{Erro em } \mathcal{A}_A (\%) = \frac{(K_{A,X}^{\text{Pot}})^{z_X/z_A} \mathcal{A}_X}{\mathcal{A}_A^{z_X/z_A}} \times 100$$

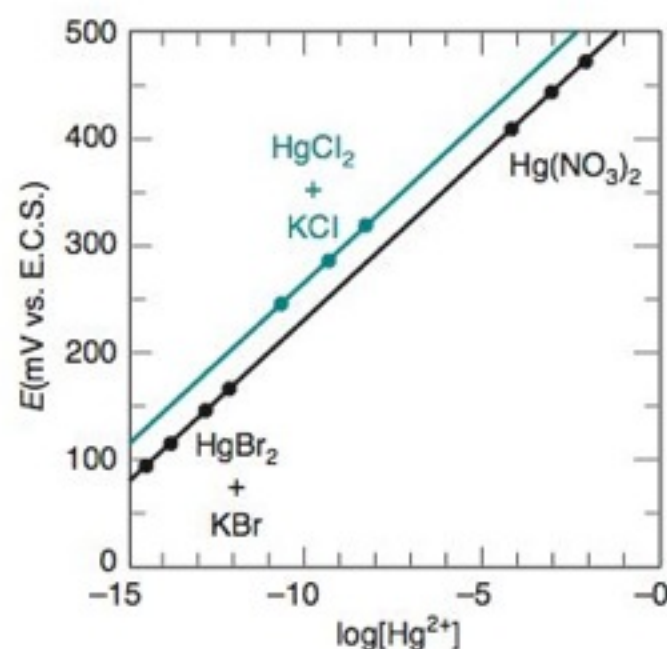
Esta expressão é usada para erros menores do que ~10%. Se o pH é 8,0 ($\mathcal{A}_{\text{H}^+} = 10^{-8,0}$) e $\mathcal{A}_{\text{Na}^+} = 10^{-2,0}$, qual é o erro relativo na medida da \mathcal{A}_{H^+} ? Se o pH é 8,0 e $\mathcal{A}_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-2,0}$, qual é o erro relativo na medida da \mathcal{A}_{H^+} ?

14-44. Um eletrodo seletivo ao íon Ca^{2+} foi calibrado em um tampão de íon metálico com força iônica fixada em 0,50 M. Usando as leituras do eletrodo apresentadas a seguir escreva uma equação da resposta do eletrodo para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} .

$[\text{Ca}^{2+}](\text{M})$	$[\text{Mg}^{2+}](\text{M})$	mV
$1,00 \times 10^{-6}$	0	-52,6
$2,43 \times 10^{-4}$	0	+16,1
$1,00 \times 10^{-6}$	$3,68 \times 10^{-3}$	-38,0

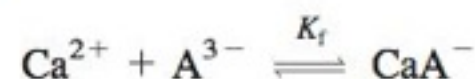
14-45. Um tampão de íon Pb^{2+} usado na parte interna de um eletrodo cuja resposta é vista na curva colorida da Figura 14-27 foi preparado pela mistura de 1 mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,10 M e 100,0 mL de Na_2EDTA 0,050 M. No valor medido de pH, 4,34, $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 1,46 \times 10^{-8}$ (Equação 11-4). Mostre que para esse tampão $[\text{Pb}^{2+}] = 1,4 \times 10^{-12}$ M.

14-46. Soluções tendo um grande intervalo de concentrações de Hg^{2+} foram preparadas para calibrar um eletrodo seletivo ao Hg^{2+} . Para a faixa de concentrações $10^{-5} < [\text{Hg}^{2+}] < 10^{-1}$ M, foi usado diretamente $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. A faixa $10^{-11} < [\text{Hg}^{2+}] < 10^{-6}$ M foi coberta por um sistema-tampão $\text{HgCl}_2(s) + \text{KCl}(aq)$ (controlado pelo pK_{ps} do $\text{HgCl}_2 = 13,16$) e a faixa $10^{-15} < [\text{Hg}^{2+}] < 10^{-11}$ M foi obtida com o sistema $\text{HgBr}_2(s) + \text{KBr}(aq)$ (controlado pelo pK_{ps} do $\text{HgBr}_2 = 17,43$). A curva de calibração resultante é mostrada na figura vista a seguir. Os pontos de calibração para o tampão HgCl_2/KCl não se alinham com os outros dados. Sugira uma possível explicação.



Curva de calibração de um eletrodo seletivo ao íon Hg^{2+} , obtida de J. A. Shatkin, H. S. Brown e S. Licht, "Composite Graphite Ion Selective Electrode Array Potentiometry for the Detection of Mercury and Other Relevant Ions in Aquatic Systems", *Anal. Chem.* **1995**, 67, 1147. Não está explicitado no artigo, mas assumimos que todas as soluções têm a mesma força iônica.

14-47. Problema de atividade. O ácido cítrico é um ácido triprótico (H_3A) cujo ânion (A^{3-}) forma complexos estáveis com vários íons metálicos.



Quando um eletrodo íon-seletivo para o Ca^{2+} com um coeficiente angular de 29,58 mV foi imerso em uma solução tendo $\mathcal{A}_{\text{Ca}^{2+}} = 1,00 \times 10^{-3}$, a leitura foi de +2,06 mV. Uma solução de citrato de cálcio foi preparada misturando-se volumes iguais das soluções 1 e 2, descritas a seguir:

Solução 1:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}, \text{pH} = 8,00, \mu = 0,10 \text{ M}$$

Solução 2:

$$[\text{Citrato}]_{\text{total}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}, \text{pH} = 8,00, \mu = 0,10 \text{ M}$$

Quando o eletrodo foi imerso em uma solução de citrato de cálcio a leitura foi de -25,90 mV.

(a) Veja a discussão da Figura B-2 no Apêndice B. Calcule a atividade do Ca^{2+} na solução de citrato de cálcio.

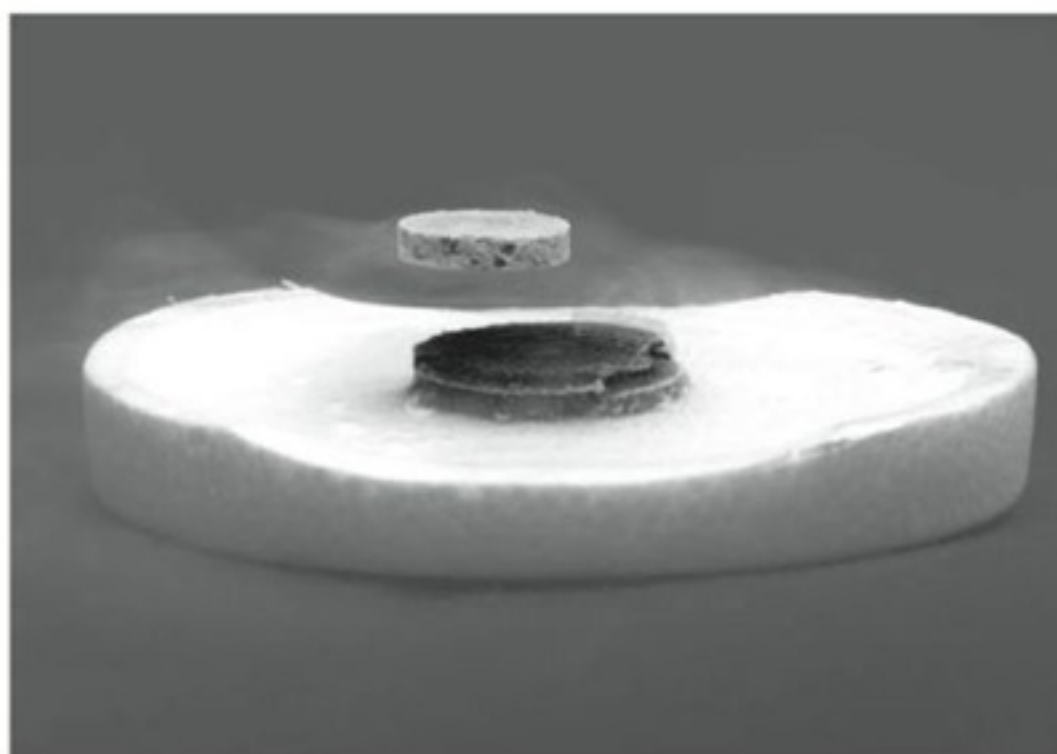
(b) Calcule a constante de formação, K_f , para o CaA^- . Considere o tamanho do íon CaA^- como sendo 500 pm. Em pH 8,00 e $\mu = 0,10$ M, a fração de citrato livre na forma A^{3-} é 0,998.

Sensores Químicos de Estado Sólido

14-48. Como um analito interage com um transistor de efeito de campo quimiossensível para produzir um sinal elétrico correspondente à sua atividade em solução?

ANÁLISE QUÍMICA DE SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA

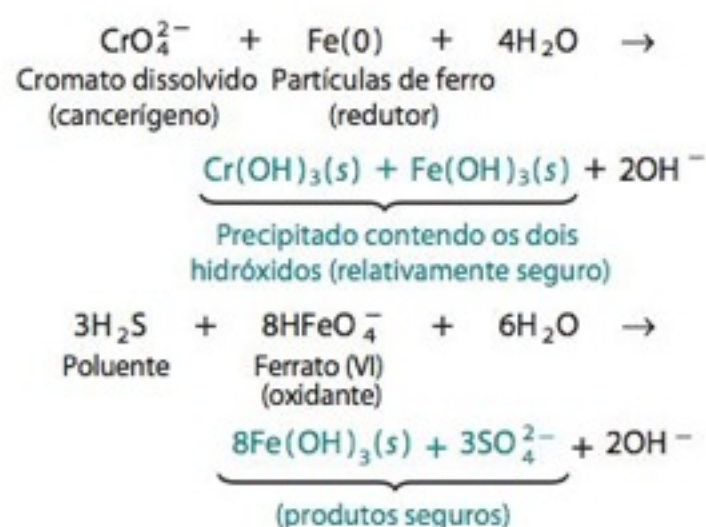
Um ímã permanente levita em cima de um disco supercondutor resfriado em um recipiente de nitrogênio líquido. As titulações redox são cruciais para a determinação da composição química de um supercondutor. [Foto: Cortesia de D. Cornelius, Michelson Laboratory, com materiais de T. Vanderah.]



Supercondutores são materiais que perdem toda a sua resistência elétrica quando resfriados abaixo de uma temperatura crítica. Antes de 1987, todos os supercondutores conhecidos necessitavam que o resfriamento fosse feito em temperaturas próximas à do hélio líquido (4 K), um processo muito caro e impraticável para a grande maioria das aplicações. Em 1987, um passo gigantesco foi dado quando foram descobertos os supercondutores de “alta temperatura”, materiais que conservam sua supercondutividade acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77 K). A característica mais surpreendente de um supercondutor é a levitação magnética, mostrada na figura neste box. Quando um campo magnético é aplicado a um material supercondutor, uma corrente elétrica flui na superfície externa do material, de tal forma que o campo magnético aplicado é cancelado exatamente pelo campo magnético induzido no supercondutor, e o campo líquido dentro do material é zero. A eliminação do campo magnético de um supercondutor é chamada de *efeito Meissner*.

Um protótipo de supercondutor de alta temperatura é o óxido de ítrio-bário-cobre, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, no qual dois terços do cobre estão no estado de oxidação +2 e um terço se encontra no estado pouco usual +3. Outro exemplo é o $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2})\text{Cu}_2\text{O}_{8.295}$, no qual o estado de oxidação médio do cobre é +2,105 e o estado de oxidação médio do bismuto é +3,090 (que corresponde formalmente a uma mistura de Bi^{3+} e Bi^{5+}). O método mais seguro de determinarmos essas composições complexas é através das titulações de oxirredução, ou redox, por via úmida, que serão o assunto deste capítulo.

O ferro e seus compostos são agentes redox ambientalmente aceitáveis. Essas substâncias vêm tendo emprego cada vez maior na remediação de águas subterrâneas contaminadas por resíduos tóxicos:¹

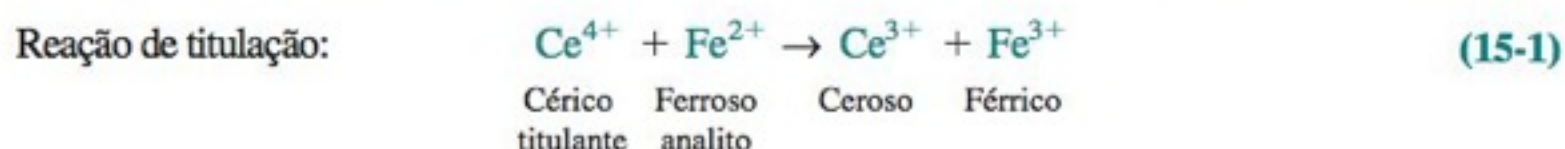


Uma **titulação redox** se baseia em uma reação de oxirredução entre o analito e o titulante. Além de diversos analitos comuns em química, biologia, ciências do meio ambiente e de materiais que podem ter as suas composições determinadas por meio de titulações redox, estados de oxidação pouco comuns de elementos em materiais especiais, como supercondutores e materiais para a construção de *lasers*, também são facilmente caracterizados por meio de titulações redox. Por exemplo, o cromo que é adicionado a cristais de *laser* para aumentar sua eficiência normalmente é encontrado nos estados de oxidação +3 e +6, e também com o número de oxidação menos comum, +4. Uma titulação redox é uma boa maneira de desvendar a natureza dessa mistura complexa de íons cromo.

Este capítulo apresenta a teoria das titulações redox e discute alguns de seus reagentes mais comuns. Dos oxidantes e redutores que são vistos na Tabela 15-1, somente alguns poucos podem ser usados como titulantes.² A maioria dos agentes redutores reage com o oxigênio e, por isso, só podem ser usados como titulantes se forem protegidos do contato com o ar.

15-1 Forma de uma Curva de Titulação Redox

Considere a titulação de ferro(II) com uma solução-padrão de cério(IV), que pode ser monitorada potenciometricamente conforme mostrado na Figura 15-1. A reação da titulação é



A reação de titulação avança para o término após cada adição de titulante. A constante de equilíbrio é $K = 10^{16}$, a/25°C.

para a qual $K \approx 10^{16}$ em HClO_4 1 M. Cada mol de íon cérico oxida 1 mol de íon ferroso de forma rápida e quantitativa. A reação da titulação forma uma mistura de Ce^{4+} , Ce^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} no béquer na Figura 15-1. O Boxe 15-1 descreve o mecanismo provável da Reação 15-1.

No eletrodo indicador de Pt, existem *duas* reações que avançam para o equilíbrio:



Os equilíbrios 15-2 e 15-3 são ambos estabelecidos no eletrodo de Pt.

Os potenciais citados aqui são potenciais formais que são válidos em HClO_4 1 M. O eletrodo indicador de Pt responde às concentrações relativas (na verdade, atividades) dos íons Ce^{4+} e Ce^{3+} ou Fe^{3+} e Fe^{2+} .

Vamos calcular agora como o potencial (a diferença de potencial) da célula eletroquímica varia quando o Fe^{2+} é titulado com o Ce^{4+} . A curva de titulação tem três regiões distintas.

Região 1: Antes do Ponto de Equivalência

Assim que cada alíquota de Ce^{4+} é adicionada, a reação de titulação 15-1 consome o Ce^{4+} e cria um número igual de mols de Ce^{3+} e de Fe^{3+} . Antes do ponto de equivalência, o excesso de Fe^{2+} que não reagiu permanece em solução. Portanto, podemos determinar as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} sem nenhuma dificuldade. Por outro lado, não podemos determinar a concentração de Ce^{4+} sem resolver um pequeno problema de equilíbrio. Como as quan-

Podemos usar tanto a Reação 15-2 quanto a Reação 15-3 para descrever a diferença de potencial da célula eletroquímica a qualquer momento. Entretanto, como conhecemos as concentrações de $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{Fe}^{3+}]$, é mais conveniente usarmos agora a Reação 15-2.

TABELA 15-1 Agentes oxidantes e redutores

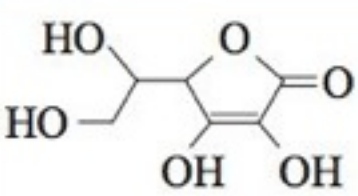
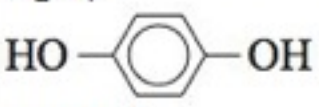
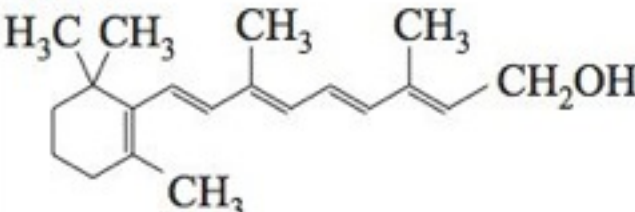
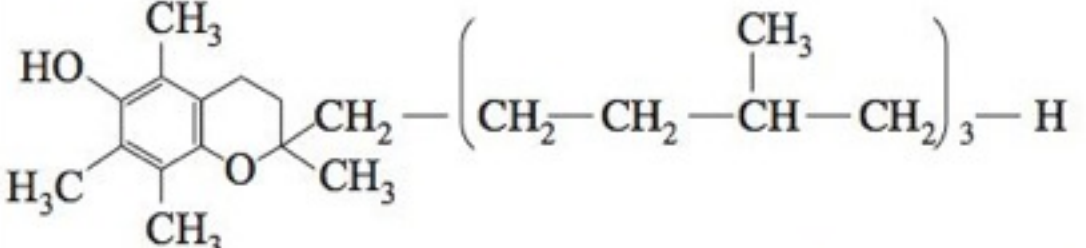
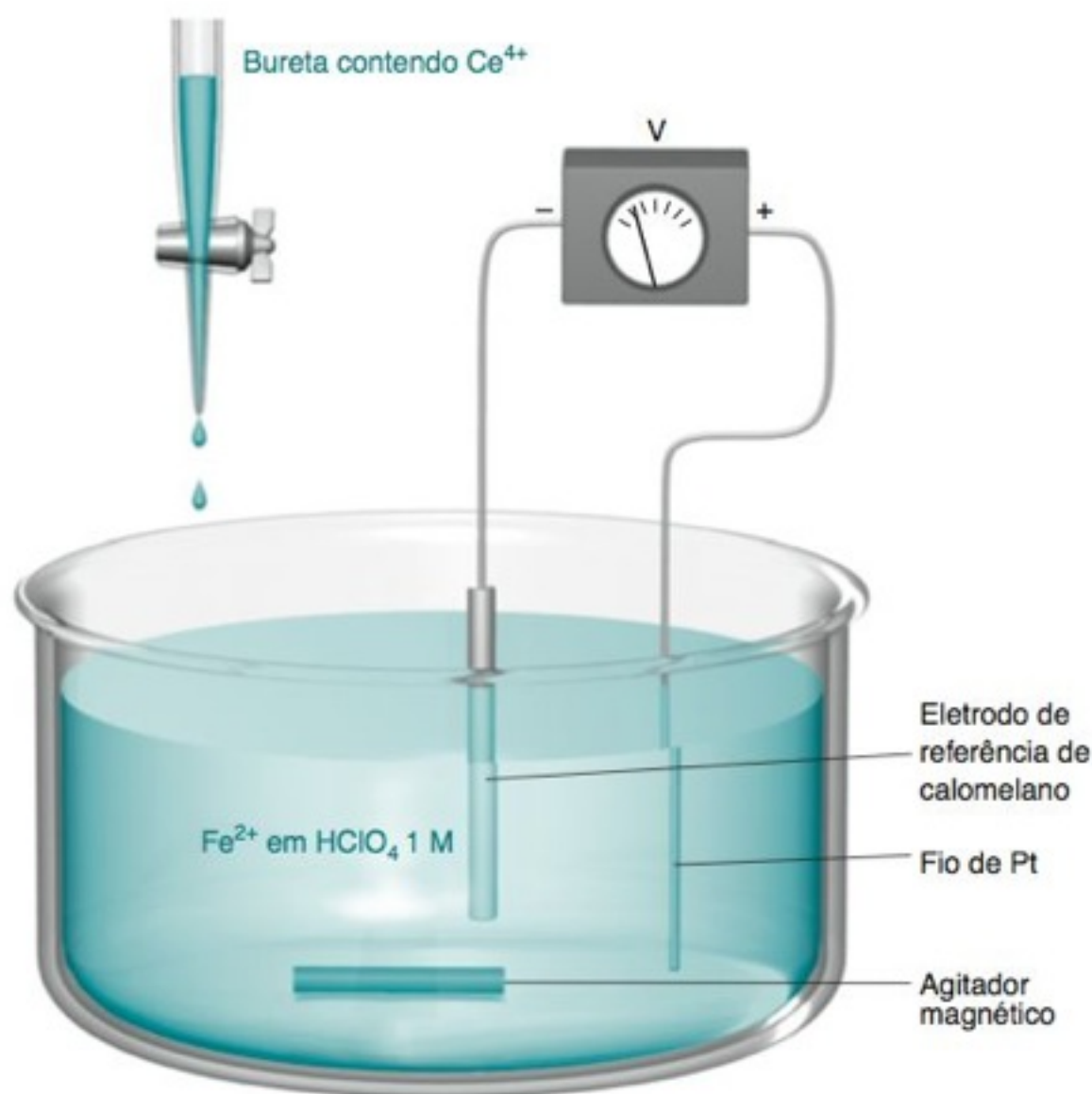
Oxidantes		Redutores	
BiO_3^-	Bismutato		Ácido ascórbico (vitamina C)
BrO_3^-	Bromato	BH_4^-	Boroidreto
Br_2	Bromo	Cr^{2+}	Cromoso
Ce^{4+}	Cérico	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	Ditionito
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NCl}^- \text{Na}^+$	Cloramina T	Fe^{2+}	Ferroso
Cl_2	Cloro	N_2H_4	Hidrazina
ClO_2	Dióxido de cloro		Hidroquinona
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Dicromato	NH_2OH	Hidroxilamina
FeO_4^{2-}	Ferrato(VI)	H_3PO_2	Ácido hipofosforoso
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio		Retinol (vitamina A)
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$	Reagente de Fenton ³	Sn^{2+}	Estanoso
OCl^-	Hipoclorito	SO_3^{2-}	Sulfito
IO_3^-	Iodato	SO_2	Dióxido de enxofre
I_2	Iodo	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiossulfato
$\text{Pb}(\text{acetato})_4$	Acetato de chumbo(IV)		α -Tocoferol (vitamina E) ⁴
HNO_3	Ácido nítrico		
O	Oxigênio atômico		
O_2	Dioxigênio (oxigênio)		
O_3	Ozônio		
HClO_4	Ácido perclórico		
IO_4^-	Periodato		
MnO_4^-	Permanganato		
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Peroxidissulfato		

FIGURA 15-1 Montagem para a titulação potenciométrica de Fe^{2+} com Ce^{4+} .



tidades de Fe^{2+} e Fe^{3+} são conhecidas, é conveniente calcular a diferença de potencial da célula eletroquímica utilizando a Reação 15-2 em vez da Reação 15-3.

E_+ é o potencial do eletrodo de Pt conectado ao terminal positivo do potenciômetro na Figura 15-1. E_- refere-se ao potencial do eletrodo de calomelano conectado ao terminal negativo.

$$E = E_+ - E_- \quad (15-4)$$

$$E = \left[0,767 - 0,059\,16 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \right] - 0,241 \quad (15-5)$$

\uparrow Potencial formal para a redução do Fe^{3+} em solução de HClO_4 1 M
 \uparrow Potencial do eletrodo de calomelano saturado

$$E = 0,526 - 0,059\,16 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \quad (15-6)$$

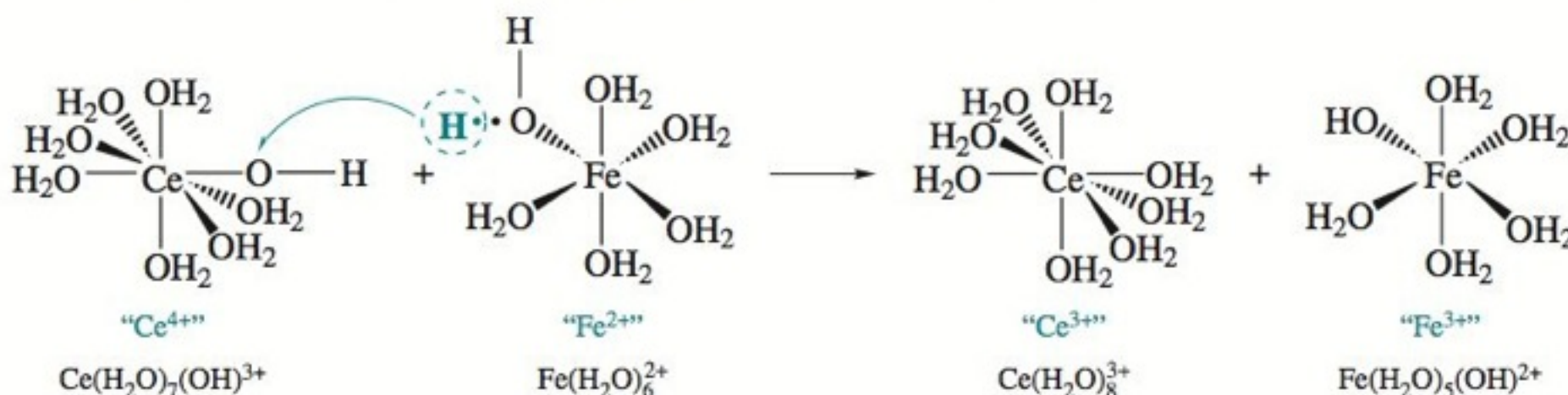
Para a Reação 15-2, $E_+ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})$ quando $V = \frac{1}{2}V_e$.

Um ponto especial é alcançado antes do ponto de equivalência. Quando o volume de titulante é metade da quantidade necessária para se atingir o ponto de equivalência ($V = \frac{1}{2}V_e$), as concentrações de $[\text{Fe}^{3+}]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ são iguais. Neste caso, o termo logarítmico é 0 e $E_+ = E^\circ$ para o par $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$. O ponto no qual $V = \frac{1}{2}V_e$ é semelhante ao ponto, em uma titulação ácido-base, no qual $\text{pH} = \text{pK}_a$ quando $V = \frac{1}{2}V_e$.

BOXE 15-1 Muitas Reações Redox São Reações de Transferência de Átomos

A Reação 15-1 mostra que um elétron se move do Fe^{2+} para Ce^{4+} , dando Fe^{3+} e Ce^{3+} . Na verdade, supõe-se que essa reação e muitas outras ocorram por meio da transferência de átomos, e

não de elétrons.⁵ Neste caso, um átomo de hidrogênio (próton mais elétron) pode ser transferido dos íons Fe^{2+} aquosos para as espécies Ce^{4+} aquosas:



Outras reações comuns entre espécies metálicas podem se processar através da transferência de átomos de oxigênio ou de halogênios para efetivar a transferência de elétrons de um metal para o outro.

A diferença de potencial da célula eletroquímica não pode ser calculada quando nenhum titulante foi adicionado, pois não sabemos a quantidade de Fe^{3+} presente. Se $[\text{Fe}^{3+}] = 0$, a diferença de potencial calculada com a Equação 15-6 seria $-\infty$. Na realidade, sempre existe algum Fe^{3+} em qualquer reagente, ou como impureza ou como produto de oxidação do Fe^{2+} pelo oxigênio do ar. Em qualquer caso, a diferença de potencial nunca pode ser menor que a necessária para reduzir o solvente ($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$).

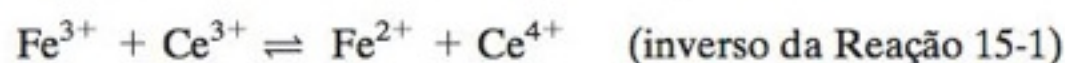
Região 2: No Ponto de Equivalência

Neste ponto, a quantidade de Ce^{4+} adicionada foi exatamente suficiente para reagir com todo o Fe^{2+} presente. Praticamente todo o cério se encontra na forma de Ce^{3+} e praticamente todo o ferro se encontra na forma de Fe^{3+} . Quantidades mínimas de Ce^{4+} e de Fe^{2+} também estão presentes no equilíbrio. A partir da estequiometria da Reação 15-1, podemos dizer que

$$[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] \quad (15-7)$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}] \quad (15-8)$$

Para compreendermos porque as Equações 15-7 e 15-8 são verdadeiras, imaginemos que todo o cério e o ferro estão sob a forma de Ce^{3+} e Fe^{3+} . Como estamos no ponto de equivalência, $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$. Logo, a Reação 15-1 caminha para o equilíbrio:



Se uma pequena quantidade do Fe^{3+} volta para Fe^{2+} , um número de mols igual de Ce^{4+} deve ser também produzido. Então $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$.

Em qualquer instante, as Reações 15-2 e 15-3 estão, *ambas*, em equilíbrio no eletrodo de Pt. No ponto de equivalência, é *conveniente* usar ambas as reações para descrever a diferença de potencial da célula eletroquímica. Para essas reações obtemos através da equação de Nernst que

$$E_+ = 0,767 - 0,05916 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \quad (15-9)$$

$$E_+ = 1,70 - 0,05916 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right) \quad (15-10)$$

No ponto de equivalência, usamos ambas as Reações, 15-2 e 15-3, para calcular a diferença de potencial da célula eletroquímica. Trata-se, a rigor, apenas de uma conveniência algébrica.

As Equações 15-9 e 15-10 que obtivemos constituem, cada uma delas, uma relação algébrica válida. Entretanto, nenhuma isoladamente nos permite encontrar E_+ , pois não sabemos exatamente quais as pequenas concentrações de Fe^{2+} e de Ce^{4+} que estão presentes. É possível resolver as quatro equações (de 15-7 a 15-10) simultaneamente. Inicialmente somamos as Equações 15-9 e 15-10:

$$2E_+ = 0,767 + 1,70 - 0,05916 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) - 0,05916 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right)$$

$$2E_+ = 2,467 - 0,05916 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]} \right)$$

$$\begin{aligned} \log a + \log b &= \log ab \\ -\log a - \log b &= -\log ab \end{aligned}$$

Porém, como no ponto de equivalência $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ e $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$, a razão entre as concentrações no termo logarítmico é unitária. Portanto, o logaritmo é 0 e

$$2E_+ = 2,467 \text{ V} \Rightarrow E_+ = 1,23 \text{ V}$$

A diferença de potencial da célula eletroquímica é

$$E = E_+ - E(\text{calomelano}) = 1,23 - 0,241 = 0,99 \text{ V} \quad (15-11)$$

Nessa titulação em particular, a diferença de potencial no ponto de equivalência é independente das concentrações e dos volumes dos reagentes.

Região 3: Após o Ponto de Equivalência

Agora praticamente todos os átomos de ferro estão na forma de Fe^{3+} . O número de mols de Ce^{3+} é igual ao número de mols de Fe^{3+} , e existe um excesso conhecido de Ce^{4+} que não

Após o ponto de equivalência, é conveniente usarmos a Reação 15-3, pois podemos facilmente calcular as concentrações de $[\text{Ce}^{3+}]$ e $[\text{Ce}^{4+}]$. Não é conveniente usarmos a Reação 15-2, pois não conhecemos a concentração do Fe^{2+} que foi "consumido".

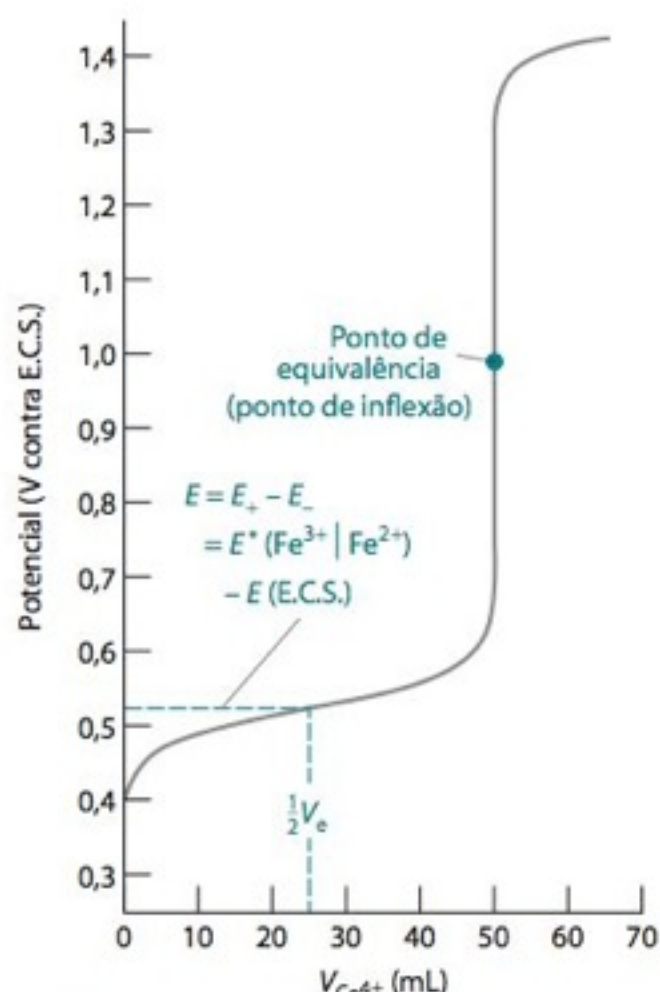


FIGURA 15-2 Curva teórica para a titulação de 100,0 mL de solução de Fe^{2+} 0,050 0 M com solução de Ce^{4+} 0,100 M em HClO_4 1 M. Não podemos calcular o potencial para uma adição zero de titulante, mas podemos começar os cálculos com um pequeno volume, tal como $V_{\text{Ce}^{4+}} = 0,1$ mL.

Caso realmente seja necessário calcular curvas de titulação redox, o modo de fazer isso é por meio de planilhas eletrônicas com um conjunto mais geral de equações do que usamos nesta seção.⁷ O material suplementar no site da LTC Editora explica como usar planilhas eletrônicas para calcular curvas de titulação redox.

A curva na Figura 15-2 é praticamente independente das concentrações do analito e do titulante. A curva é simétrica próxima de V_e porque a estequiometria da reação de titulação é 1:1.

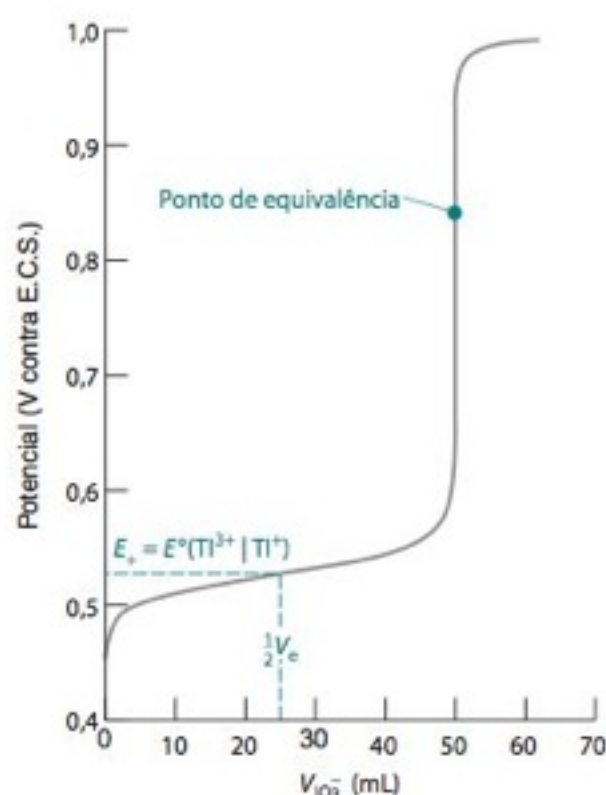


FIGURA 15-3 Curva teórica para a titulação de 100,0 mL de Ti^+ 0,010 0 M com IO_3^- 0,010 0 M em HCl 1,00 M. O ponto de equivalência em 0,842 V não se situa no centro da subida acentuada da curva. Quando a estequiometria da reação não é 1:1, a curva não é simétrica.

reagiu. Como conhecemos $[\text{Ce}^{3+}]$ e também $[\text{Ce}^{4+}]$, é conveniente utilizar a Reação 15-3 para descrever a química no eletrodo de Pt:

$$E = E_+ - E(\text{calomelano}) = \left[1,70 - 0,059\,16 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right) \right] - 0,241 \quad (15-12)$$

No ponto especial em que $V = 2V_e$, $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Ce}^{4+}]$ e $E_+ = E^\circ(\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}) = 1,70$ V.

Antes do ponto de equivalência, a diferença de potencial no eletrodo indicador se estabiliza próximo ao valor de $E^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0,77$ V.⁴ Após o ponto de equivalência, os valores da diferença de potencial se tornam mais próximos de $E \approx E^\circ(\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}) = 1,70$ V. No ponto de equivalência, há um rápido aumento na diferença de potencial.

EXEMPLO Titulação Redox Potenciométrica

Suponha que desejamos titular 100,0 mL de uma solução de Fe^{2+} 0,050 0 M com uma solução de Ce^{4+} 0,100 M, usando a célula eletroquímica da Figura 15-1. O ponto de equivalência é atingido quando $V_{\text{Ce}^{4+}} = 50,0$ mL. Calcule a diferença de potencial da célula eletroquímica quando 36,0, 50,0 e 63,0 mL foram adicionados.

Solução Em 36,0 mL: O valor de 36,0/50,0 corresponde à fração do caminho percorrido até o ponto de equivalência. Portanto, 36,0/50,0 do ferro estão na forma de Fe^{3+} , e 14,0/50,0 estão na forma de Fe^{2+} . Substituindo o valor $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 14,0/36,0$ na Equação 15-6, temos $E = 0,550$ V.

Em 50,0 mL: A Equação 15-11 nos diz que a diferença de potencial da célula eletroquímica no ponto de equivalência é 0,99 V, independentemente das concentrações dos reagentes para esta titulação.

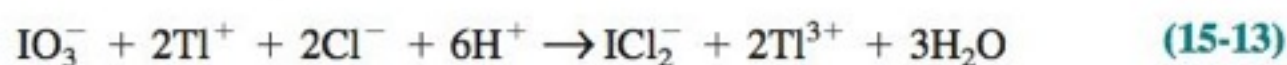
Em 63,0 mL: Os primeiros 50,0 mL de cério foram transformados em Ce^{3+} . Como foram adicionados 13,0 mL de Ce^{4+} em excesso, teremos, na Equação 15-12, $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}] = 50,0/13,0$, o que corresponde a um valor de $E = 1,424$ V.

Teste a Você Mesmo Determine a diferença de potencial E quando $V_{\text{Ce}^{4+}} = 20,0$ mL e 51,0 mL. (Resposta: 0,516 V; 1,358 V)

A Forma das Curvas de Titulação Redox

Os cálculos descritos anteriormente permitem a construção da curva de titulação na Figura 15-2, que mostra o potencial (a diferença de potencial) como uma função do volume de titulante adicionado. O ponto de equivalência é indicado por um crescimento acentuado do potencial. O valor calculado de E_+ em $\frac{1}{2}V_e$ é o potencial formal do par $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$, pois o quociente $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ é unitário nesse ponto. O potencial calculado em qualquer ponto dessa titulação depende apenas da razão entre os reagentes; suas concentrações não aparecem em nenhum dos cálculos neste exemplo. Isso nos leva a esperar, portanto, que a curva na Figura 15-2 seja independente da diluição. Devemos observar a mesma curva se ambos os reagentes forem diluídos por um fator de 10.

Para a Reação 15-1, a curva de titulação na Figura 15-2 é simétrica próximo ao ponto de equivalência, pois a estequiometria da reação é 1:1. A Figura 15-3 mostra a curva calculada para a titulação do Ti^+ pelo IO_3^- em HCl 1,00 M.



A curva não é simétrica em torno do ponto de equivalência, pois a relação estequiométrica entre os reagentes é 2:1, e não 1:1. Além disso, a curva apresenta uma subida tão acentuada na região próxima ao ponto de equivalência que o erro é desprezível se o centro da região de subida acentuada for considerado como o ponto final. A Demonstração 15-1 nos mostra um exemplo de uma curva de titulação assimétrica, cuja forma depende também do pH do meio reacional.

A variação de potencial próximo ao ponto de equivalência aumenta quando a diferença entre os E° dos dois pares redox envolvidos na titulação também aumenta. Quanto maior for a diferença em E° , maior a constante de equilíbrio para a reação de titulação. Para a Figura 15-2, as meias-reações 15-2 e 15-3 diferem de 0,93 V e existe uma grande inflexão no ponto de equivalência na curva de titulação. Na Figura 15-3, as meias-reações diferem de 0,47 V, de modo que há uma inflexão menor no ponto de equivalência.

DEMONSTRAÇÃO 15-1 Titulação Potenciométrica do Fe^{2+} com MnO_4^-

Esta reação ilustra muitos dos princípios das titulações potenciométricas.



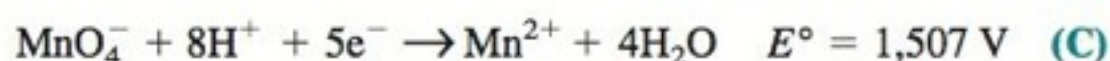
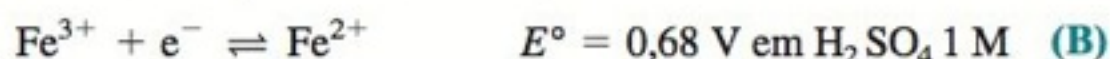
Titulante Analito

Dissolvemos 0,60 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MF 392,13; 1,5 mmol) em 400 mL de solução de H_2SO_4 1 M. Titulamos a solução, bem agitada, com uma solução de KMnO_4 0,02 M ($V_e \approx 15$ mL), utilizando eletrodos de platina e de calomelano, com um medidor de pH como potenciômetro. Antes de começar a titulação calibramos o medidor ligando com um fio os dois terminais de entrada e ajustamos o zero da escala de milivolts do medidor de pH.

Calculamos alguns pontos da curva de titulação teórica antes de realizar o experimento. Podemos então comparar o resultado teórico com o experimental. É importante observar a coincidência dos pontos finais potenciométrico e visual.

Questão O permanganato de potássio é púrpura, e todas as outras espécies nessa titulação são incolores (ou muito pouco coloridas). Que mudança de cor é esperada no ponto de equivalência?

Para calcularmos os pontos na curva de titulação teórica, usamos as seguintes meias-reações:



Antes do ponto de equivalência, os cálculos são semelhantes aos da Seção 15-1 para a titulação do Fe^{2+} pelo Ce^{4+} , só que usando $E^\circ = 0,68$ V. Após o ponto de equivalência, podemos encontrar o potencial usando a Reação C. Por exemplo, suponha que estamos titulando 0,400 L de uma solução de Fe^{2+} 3,75 mM com uma solução de KMnO_4 0,0200 M. Pela estequiometria da Reação A, o ponto de equivalência é $V_e = 15,0$ mL. Quando adicionamos 17,0 mL de KMnO_4 , as concentrações das espécies na Reação C são $[\text{Mn}^{2+}] = 0,719$ m M, $[\text{MnO}_4^-] = 0,0959$ mM e $[\text{H}^+] = 0,959$ M (desprezando a pequena quantidade de H^+ consumida na titulação). O potencial da célula eletroquímica é

$$E = E_+ - E(\text{calomelano})$$

$$= \left[1,507 - \frac{0,05916}{5} \log \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \right) \right] - 0,241$$

$$= \left[1,507 - \frac{0,05916}{5} \log \left(\frac{7,19 \times 10^{-4}}{(9,59 \times 10^{-5})(0,959)^8} \right) \right] - 0,241$$

$$= 1,254 \text{ V}$$

Para calcularmos o potencial no ponto de equivalência, somamos as equações de Nernst para as Reações B e C, como fizemos na Seção 15-1 para as reações do cério e do ferro. Entretanto, antes de fazermos isso, multiplicamos a equação do permanganato por 5, o que permite somarmos os termos logarítmicos:

$$E_+ = 0,68 - 0,05916 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

$$5E_+ = 5 \left[1,507 - \frac{0,05916}{5} \log \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \right) \right]$$

Podemos agora somar as duas equações, obtendo

$$6E_+ = 8,215 - 0,05916 \log \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{3+}][\text{H}^+]^8} \right) \quad (\text{D})$$

Entretanto, a estequiometria da reação de titulação A nos diz que no ponto de equivalência $[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-]$. Substituindo esses valores na Equação D temos

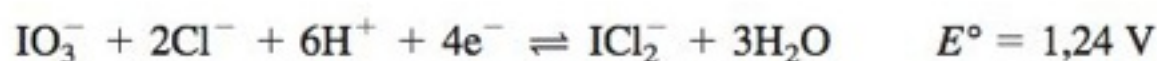
$$6E_+ = 8,215 - 0,05916 \log \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}](5[\text{MnO}_4^-])}{[\text{MnO}_4^-](5[\text{Mn}^{2+}])[\text{H}^+]^8} \right)$$

$$= 8,215 - 0,05916 \log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^8} \right) \quad (\text{E})$$

Substituindo a concentração de $[\text{H}^+]$, que é $(400/415)(1,00 \text{ M}) = 0,964$ M, encontramos

$$6E_+ = 8,215 - 0,05916 \log \left(\frac{1}{(0,964)^8} \right) \Rightarrow E_+ = 1,368 \text{ V}$$

O potencial previsto em V_e é $E = E_+ - E(\text{calomelano}) = 1,368 - 0,241 = 1,127$ V.



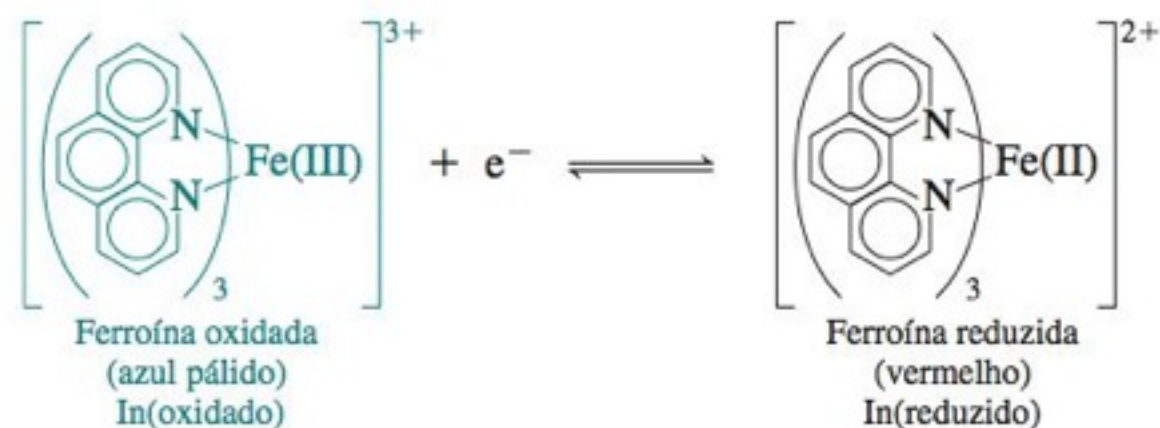
Resultados mais nítidos são obtidos com agentes oxidantes e redutores mais fortes. A mesma regra se aplica a titulações ácido-base, onde titulações com ácidos fortes ou bases fortes têm inflexões mais acentuadas no ponto de equivalência.

15-2 Determinação do Ponto Final

Da mesma maneira como nas titulações ácido-base, indicadores e eletrodos são normalmente usados para a determinação do ponto final de uma titulação redox.

Indicadores Redox

Um **indicador redox** é uma substância que muda de cor quando passa de seu estado oxidado para seu estado reduzido. Por exemplo, o indicador ferroína muda de azul-pálido (quase incolor) para vermelho.



Para fazermos a previsão da faixa de potencial em que a cor do indicador mudará, escrevemos a equação de Nernst para o indicador.

$$\text{In(oxidado)} + ne^- \rightleftharpoons \text{In(reduzido)}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059\,16}{n} \log \left(\frac{[\text{In(reduzido)}]}{[\text{In(oxidado)}]} \right) \quad (15-14)$$

Assim como em indicadores ácido-base, a cor do In(reduzido) será observada quando

$$\frac{[\text{In(reduzido)}]}{[\text{In(oxidado)}]} \gtrsim \frac{10}{1}$$

e a cor do In(oxidado) será observada quando

$$\frac{[\text{In(reduzido)}]}{[\text{In(oxidado)}]} \lesssim \frac{1}{10}$$

Substituindo essas razões na Equação 15-14, verificamos que a mudança de cor ocorrerá na faixa

$$E = \left(E^\circ \pm \frac{0,059\,16}{n} \right) \text{volts}$$

Um indicador redox muda de cor numa faixa de $\pm(59/n)$ mV, cujo centro se localiza no valor de E° para o indicador. n é o número de elétrons na meia-reação do indicador.

Para a ferroína, com $E^\circ = 1,147$ V (Tabela 15-2), esperamos que a mudança de cor ocorra na faixa aproximada de 1,088 V a 1,206 V em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio. Se no lugar desse eletrodo-padrão for usado como referência um eletrodo de calomelano saturado, a faixa de transição do indicador será

$$\left(\begin{array}{c} \text{Faixa de transição do} \\ \text{indicador contra um eletrodo} \\ \text{de calomelano (E.C.S.)} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Faixa de transição contra} \\ \text{um eletrodo-padrão de} \\ \text{hidrogênio (E.P.H.)} \end{array} \right) - E(\text{calomelano}) \quad (15-15)$$

$$= (1,088 \text{ a } 1,206) - (0,241)$$

$$= 0,847 \text{ a } 0,965 \text{ V (contra E.C.S.)}$$

Veja a Figura 14-6 para uma melhor compreensão da Equação 15-15.

A faixa de viragem (de mudança de cor) de um indicador deve se sobrepor à região de subida acentuada da curva de titulação.

A ferroína seria, portanto, um indicador útil para as titulações das Figuras 15-2 e 15-3.

Quanto maior for a diferença entre os valores do potencial-padrão do titulante e o potencial-padrão do analito, maior será a inflexão no ponto de equivalência de uma curva

TABELA 15-2 Indicadores redox

Indicador	Cor		E°
	Forma oxidada	Forma reduzida	
Fenossafranina	Vermelho	Incolor	0,28
Índigo tetrassulfonato	Azul	Incolor	0,36
Azul de metileno	Azul	Incolor	0,53
Difenilamina	Violeta	Incolor	0,75
4'-Etóxi-2,4-diaminoazobenzeno	Amarelo	Vermelho	0,76
Ácido difenilaminossulfônico	Vermelho-violeta	Incolor	0,85
Ácido difenilbenzidinossulfônico	Violeta	Incolor	0,87
Tris(2,2'-bipiridina)ferro	Azul-pálido	Vermelho	0,120
Tris(1,10-fenantrolina)ferro (ferroína)	Azul-pálido	Vermelho	1,147
Tris(5-nitro-1,10-fenantrolina)ferro	Azul-pálido	Vermelho-violeta	1,25
Tris(2,2'-bipiridina)rutênio	Azul-pálido	Amarelo	1,29

de titulação. Normalmente, é possível realizar uma titulação redox se a diferença entre o analito e o titulante for $\geq 0,2$ V. Entretanto, o ponto final das titulações redox não costuma ser muito acentuado, sendo bem mais facilmente detectado potenciometricamente. Se a diferença nos potenciais formais é $\geq 0,4$ V, então um indicador redox geralmente apresenta um ponto final satisfatório.

Gráfico de Gran

Com a montagem mostrada na Figura 15-1, podemos medir um potencial de eletrodo, E , contra o volume de titulante, durante uma titulação redox. O ponto final é o valor máximo da derivada primeira da curva de titulação, $\Delta E/\Delta V$, ou o cruzamento de zero da derivada segunda, $\Delta(\Delta E/\Delta V)/\Delta V$ (Figura 10-5).

Um método mais exato para usar os dados potenciométricos é construir um gráfico de Gran^{8,9} como fizemos para as titulações ácido-base na Seção 10-5. O gráfico de Gran permite localizar V_e a partir de dados obtidos bem antes do ponto de equivalência. Os dados potenciométricos obtidos próximo a V_e são menos exatos, pois os eletrodos demoram muito tempo para atingir o equilíbrio com as espécies em solução quando um dos reagentes redox foi praticamente consumido.

Para a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} , o potencial antes de V_e é dado por

$$E = \left[E^{\circ'} - 0,059\,16 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \right] - E_{\text{ref}} \quad (15-16)$$

em que $E^{\circ'}$ é o potencial formal para $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ e E_{ref} é o potencial do eletrodo de referência (que chamamos de E_-). Se o volume do analito é V_0 e o do titulante é V , e se a reação a cada adição de titulante é “completa”, temos que $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = (V_e - V)/V$. Substituindo essa expressão na Equação 15-16 e separando os coeficientes, chegaremos a equação de uma reta:

$$\underbrace{V \cdot 10^{-nE/0,059\,16}}_y = \underbrace{V_e \cdot 10^{-n(E_{\text{ref}} - E^{\circ'})/0,059\,16}}_b - \underbrace{V \cdot 10^{-n(E_{\text{ref}} - E^{\circ'})/0,059\,16}}_x \quad (15-17)$$

em que n é o número de elétrons na meia-reação no eletrodo indicador.

O gráfico de $V \cdot 10^{-nE/0,059\,16}$ contra V é uma reta onde a interseção com o eixo x ocorre no valor de V_e (Figura 15-4). Se a força iônica durante a reação é mantida constante, os coeficientes de atividade também são constantes, e a Equação 15-17 dá uma reta para uma faixa bem ampla de volume de titulante adicionado. Se a força iônica varia quando o titulante é adicionado, usamos somente os últimos 10-20% dos dados obtidos antes de V_e .

O Complexo Goma de Amido-Iodo

Muitos procedimentos analíticos são baseados nas titulações redox envolvendo iodo. A goma de amido¹⁰ é o melhor indicador que pode ser escolhido para essas titulações, pois forma um complexo de cor azul intensa com o iodo. A goma de amido não é um indicador redox, pois responde especificamente a presença de I_2 , e não a uma variação do potencial redox.

A porção ativa da goma de amido é a amilose, um polímero do açúcar α -D-glicose, cuja unidade monomérica é vista na Figura 15-5. A estrutura do amido é um polímero helicoidal e pequenas moléculas podem se acomodar no seu centro. Na presença de goma de amido, as moléculas de iodo formam cadeias de I_6 dentro da hélice da amilose produzindo a cor azul intensa.



A goma de amido é facilmente biodegradável, devendo ser recentemente preparada ou sua solução deve conter um preservativo, como o HgI_2 (~1 mg/100 mL de solução) ou o timol. O produto de hidrólise da goma de amido é a glicose, um agente redutor. Por isso uma solução de goma de amido, parcialmente hidrolisada, pode ser uma fonte de erro em uma titulação redox.

15-3 Ajuste do Estado de Oxidação do Analito

Às vezes, antes de uma titulação, temos que fazer um ajuste do estado de oxidação de um analito. Por exemplo, o íon Mn^{2+} pode ser **previamente oxidado** a MnO_4^- e então titulado com um padrão de Fe^{2+} . Esse ajuste prévio do estado de oxidação tem que ser quantitativo

A constante $0,059\,16$ V é $(RT \ln 10)/nF$, em que R é a constante dos gases, T é 298,15 K, F é a constante de Faraday e n é o número de elétrons na meia-reação $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ ($n = 1$). O valor da constante $0,059\,16$ V deixa de ser válido se a temperatura for diferente de 298,15 K ou $n \neq 1$.

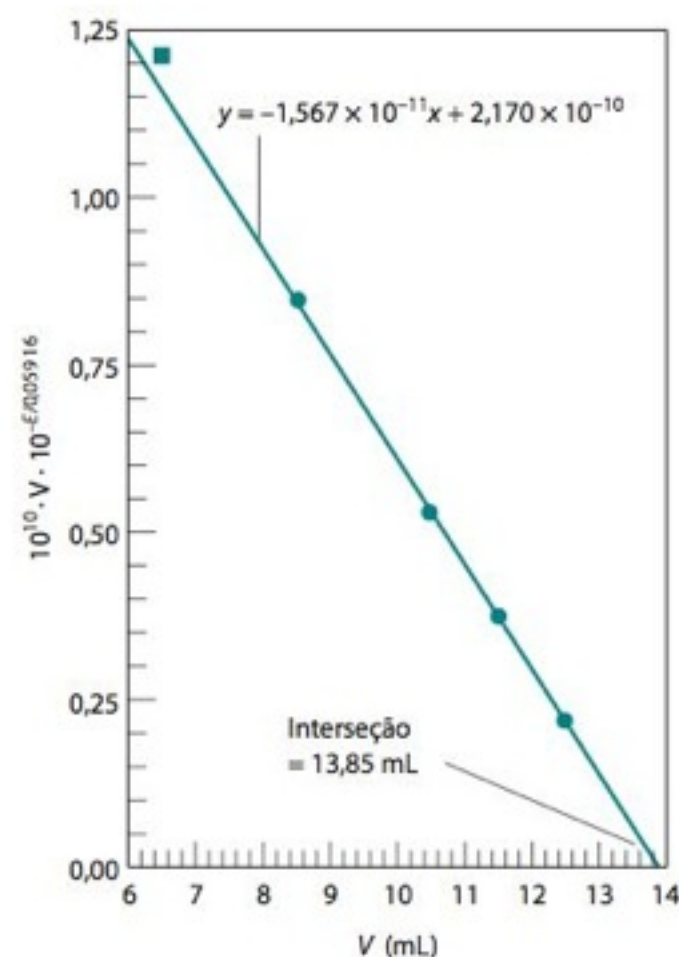


FIGURA 15-4 Gráfico de Gran para a titulação de Fe^{3+} por Ce^{4+} no Exercício 15-D.⁸ A reta foi ajustada pelos quatro pontos marcados com círculos. Para a função correspondente à ordenada do gráfico, $n = 1$. Para facilitar a marcação, os valores das ordenadas foram multiplicados por 10^{10} . Essa multiplicação não altera a interseção com o eixo das abscissas (V).

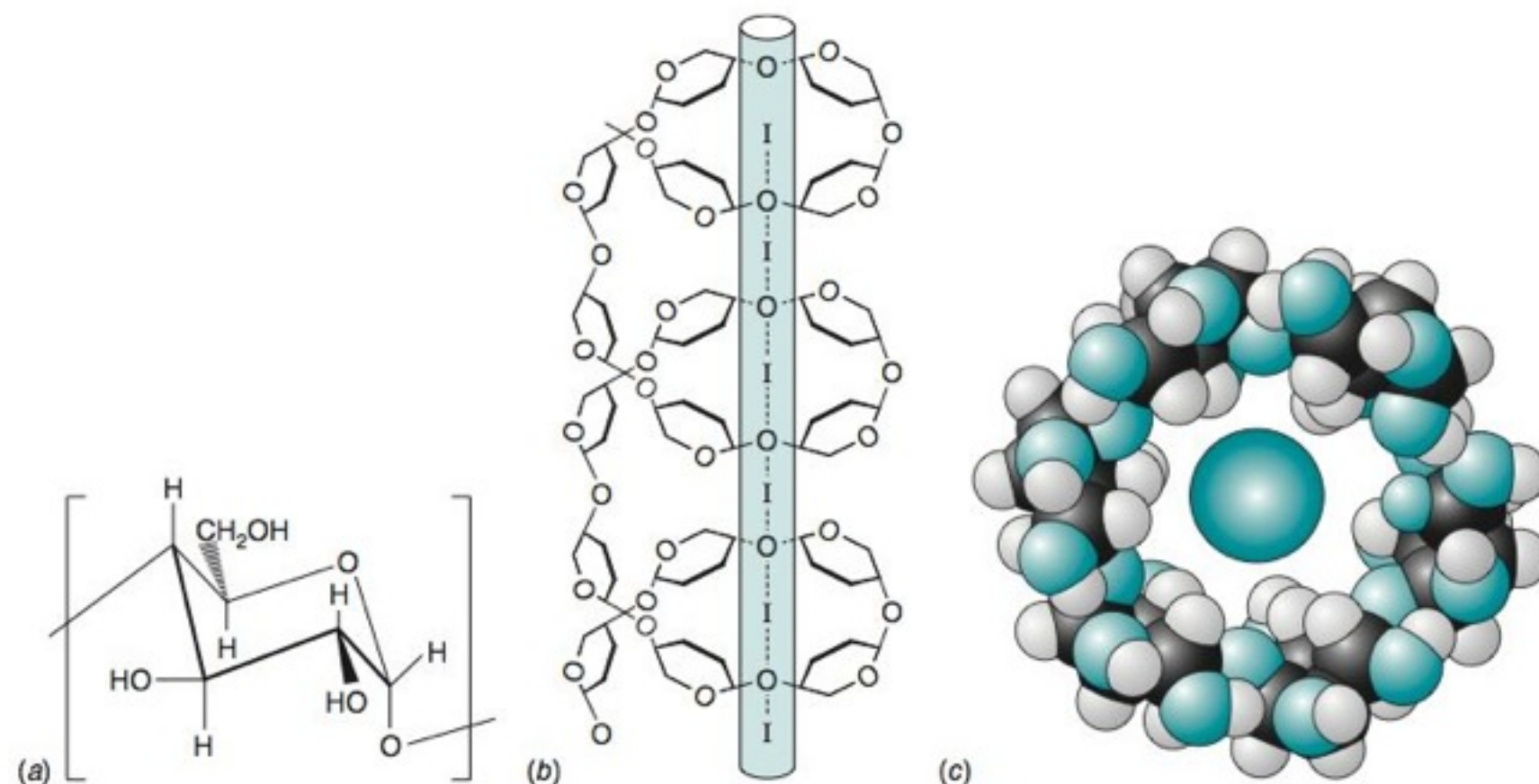


FIGURA 15-5 (a) Estrutura da unidade monomérica da amilose. (b) Estrutura esquemática do complexo goma de amido-iodo. A cadeia da amilose forma uma hélice em torno das unidades I_2 . [Adaptado de A. T. Calabrese e A. Khan, "Amylose-Iodine Complex Formation with KI: Evidence for Absence of Iodide Ions within the Complex", *J. Polymer Sci.*, 1999, A37, 2711.] (c) Vista ao longo da hélice do amido, mostrando o iodo dentro da estrutura helicoidal.¹⁰ [Figura gentilmente cedida por R. D. Hancock, Power Engineering, Salt Lake City.]

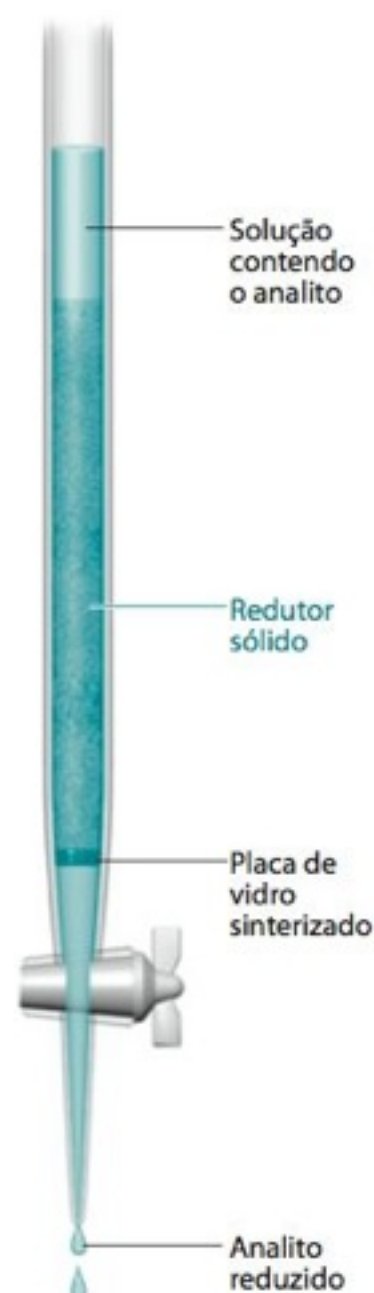


FIGURA 15-6 Uma coluna preenchida com um reagente sólido usado para a redução prévia de analitos é conhecida como *reductor*.

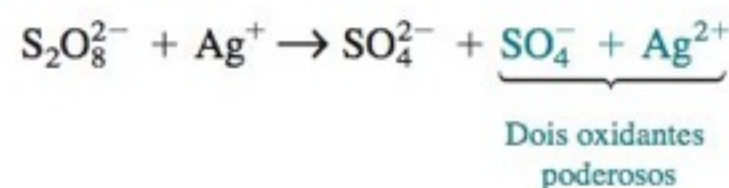
Em uma reação de *desproporcionamento*, um reagente é convertido em produtos em estados de oxidação mais alto e mais baixo. O composto (o reagente) se oxida e se reduz *a si mesmo*.

Desafio Escreva uma meia-reação onde o H_2O_2 se comporta como um oxidante e uma outra meia-reação onde ele se comporta como um redutor.

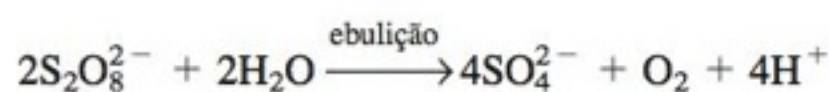
e precisamos eliminar o excesso do reagente usado neste ajuste prévio, de modo que ele não interfira com a titulação subsequente.

Pré-Oxidação

Vários oxidantes enérgicos podem ser facilmente removidos depois da pré-oxidação. O *peroxidissulfato* ($S_2O_8^{2-}$, também chamado de *persulfato*) é um oxidante forte que necessita da presença do íon Ag^+ como um catalisador.

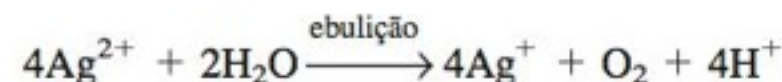


O excesso desse reagente é destruído pela ebulição da solução depois que a oxidação do analito está completa.



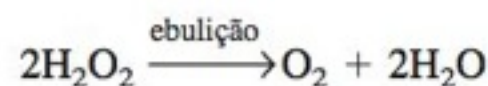
A mistura de $S_2O_8^{2-}$ e de Ag^+ é capaz de oxidar o Mn^{2+} a MnO_4^- , o Ce^{3+} a Ce^{4+} , o Cr^{3+} a $Cr_2O_7^{2-}$ e o VO^{2+} a VO_2^+ .

O *óxido de prata(II)* (AgO) é dissolvido em ácidos minerais concentrados formando o íon Ag^{2+} , com um poder oxidante semelhante à combinação de $S_2O_8^{2-}$ e Ag^+ . O excesso de Ag^{2+} pode ser também removido por ebulição:



O *bismutato de sódio* sólido ($NaBiO_3$) tem um poder oxidante comparável ao do Ag^{2+} e do $S_2O_8^{2-}$. O excesso deste oxidante sólido é removido por filtração.

O *peróxido de hidrogênio* é um bom oxidante em solução alcalina. Ele pode transformar o Co^{2+} em Co^{3+} , o Fe^{2+} em Fe^{3+} , e o Mn^{2+} em MnO_2 . Em solução ácida, ele pode *reduzir* o $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} e o MnO_4^- a Mn^{2+} . O excesso de H_2O_2 se **desproporciona** espontaneamente em água fervente.



Pré-Redução

O *cloreto estanoso* ($SnCl_2$) reduz o Fe^{3+} a Fe^{2+} em HCl a quente. O excesso do redutor é destruído pela adição de um excesso de $HgCl_2$:

TABELA 15-3 Aplicações analíticas das titulações com permanganato

Espécies analisadas	Reação de oxidação	Observações
Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	O Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} com Sn^{2+} ou com um redutor de Jones. A titulação é feita em H_2SO_4 1 M ou em HCl 1 M, contendo Mn^{2+} , H_3PO_4 e H_2SO_4 . O Mn^{2+} inibe a oxidação do Cl^- pelo MnO_4^- . O H_3PO_4 complexa o Fe^{3+} para evitar a formação dos complexos cloreto- Fe^{3+} amarelos.
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Adicionamos 95% do titulante a 25°C, e então terminamos a titulação a 55°–60°C.
Br^-	$\text{Br}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{g}) + \text{e}^-$	Titulamos em H_2SO_4 2 M, fervente, para remover o $\text{Br}_2(\text{g})$.
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Titulamos em H_2SO_4 1 M.
HNO_2	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Adicionamos excesso de KMnO_4 padrão e, após 15 minutos a 40°C, titulamos por retorno com Fe^{2+} .
As^{3+}	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Titulamos em HCl 1 M, com KI ou ICl como catalisador.
Sb^{3+}	$\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SbO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Titulamos em HCl 2 M.
Mo^{3+}	$\text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	Reduzimos o Mo com um redutor de Jones, e reagimos o Mo^{3+} formado com excesso de Fe^{3+} em H_2SO_4 1 M. Titulamos o Fe^{2+} produzido.
W^{3+}	$\text{W}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	Reduzimos o W com Pb(Hg), a 50°C, e titulamos com HCl 1 M.
U^{4+}	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Reduzimos o U a U^{3+} com um redutor de Jones. Expomos ao ar para formar o U^{4+} , que é então titulado em H_2SO_4 1 M.
Ti^{3+}	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	Reduzimos o Ti a Ti^{3+} com um redutor de Jones, e reagimos o Ti^{3+} obtido com excesso de Fe^{3+} em H_2SO_4 1 M. Titulamos o Fe^{2+} que se forma.
$\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Th}^{4+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{BiO}^+, \text{Ag}^+$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Precipitamos o oxalato do metal. Ele é dissolvido em ácido e titulamos o $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{HSO}_4^-$	O peroxidissulfato é adicionado a um excesso de Fe^{2+} padrão contendo H_3PO_4 . O Fe^{2+} que não reagiu é titulado com MnO_4^- .
PO_4^{3-}	$\text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ é precipitado e dissolvido em H_2SO_4 . O Mo(VI) é reduzido (como foi explicado acima) e titulado.

as impurezas orgânicas. Filtra-se a mistura resultante, em um filtro de vidro sinterizado limpo, para remover o MnO_2 que precipitou. Não se deve utilizar para a filtração papel de filtro (matéria orgânica!). O reagente é guardado em um frasco de vidro escuro. O KMnO_4 aquoso é instável em virtude da reação



que é lenta na ausência de MnO_2 , Mn^{2+} , calor, luz, ácidos e bases. Para trabalhos mais precisos, o permanganato deve ser padronizado frequentemente. Prepare e padronize soluções que tenham sido recentemente diluídas a partir da solução estoque 0,02 M, utilizando água destilada a partir de uma solução de KMnO_4 alcalina.

O permanganato de potássio pode ser padronizado pela titulação com oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), conforme Reação 7-1, ou com um fio de ferro eletroliticamente puro. Dissolva oxalato de sódio seco (disponível em forma de pureza 99,9–99,95%) previamente seco (105°C, 2 h) em solução de H_2SO_4 1 M e trate a solução, à temperatura ambiente, com 90–95% da solução de KMnO_4 necessária para atingir o ponto final da titulação. Aqueça então a solução a 55–60°C e termine a titulação com uma adição lenta de KMnO_4 . Um valor, correspondente a uma titulação em branco, é subtraído para calcular a quantidade de titulante (em geral, uma gota) necessária para dar à solução uma tonalidade rósea.

Se um fio de Fe puro for utilizado como um padrão, ele é dissolvido a quente, em atmosfera de nitrogênio, em uma solução de H_2SO_4 1,5 M. O produto formado é o Fe^{2+} , e a solução resfriada pode ser utilizada para padronizar o KMnO_4 (ou outros oxidantes) sem nenhum cuidado especial. A adição de 5 mL de ácido fosfórico a 86% pp por 100 mL de

solução, mascara a cor amarela do Fe^{3+} e torna o ponto final mais fácil de ser observado. O sulfato ferroso amoniacal, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e o sulfato etilenodiamino ferroso, $\text{Fe}(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, são suficientemente puros para serem utilizados como padrão na maioria dos casos.

15-5 Oxidação com Ce^{4+}

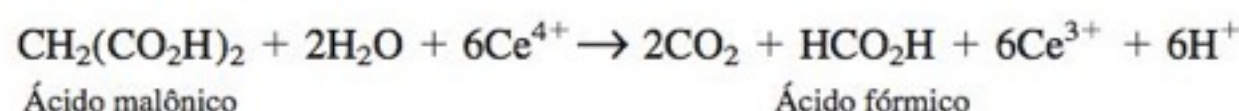
A redução do Ce^{4+} a Ce^{3+} se passa de maneira completa em soluções ácidas. O íon aquoso, $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}$, provavelmente não existe em nenhuma dessas soluções, pois o íon cério(IV) se liga fortemente a ânions (ClO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-). A variação do potencial formal do par $\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}$ com o meio, é um indicativo dessas interações:



A variação do potencial formal indica que existem diferentes espécies de cério presentes em cada uma das soluções.

O Ce^{4+} é amarelo e o Ce^{3+} é incolor. Porém, esta mudança de cor não é suficientemente visível para que o cério seja o seu próprio indicador. A ferroína e outros indicadores redox do tipo fenantrolinas substituídas (Tabela 15-2) são mais apropriados para as titulações com o Ce^{4+} .

O Ce^{4+} pode ser usado no lugar de KMnO_4 , na maioria dos procedimentos. Na reação oscilante da Demonstração 15-1, o Ce^{4+} oxida o ácido malônico a CO_2 e ácido fórmico:



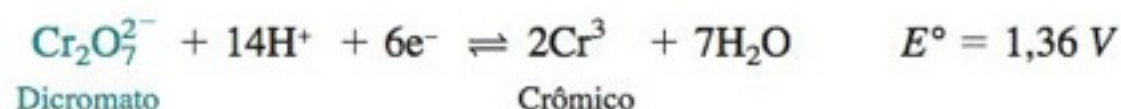
Esta reação pode ser usada para uma análise quantitativa do ácido malônico aquecendo-se uma amostra em HClO_4 4 M com excesso de Ce^{4+} padrão, e titulando-se por retorno o Ce^{4+} que não reagiu com Fe^{2+} . Procedimentos semelhantes são encontrados na literatura para muitos álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

Preparação e Padronização

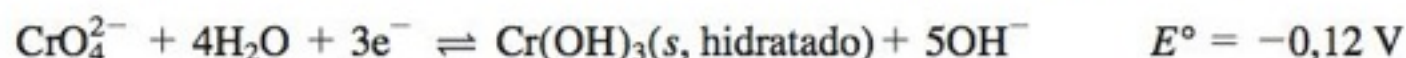
O padrão primário hexanitratocerato(IV) de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, pode ser dissolvido em H_2SO_4 1 M e utilizado diretamente. Embora o poder oxidante do Ce^{4+} seja maior em HClO_4 ou em HNO_3 , essas soluções sofrem uma decomposição fotoquímica lenta, ao mesmo tempo em que a água é oxidada. O Ce^{4+} em H_2SO_4 é indefinidamente estável, apesar do fato de o potencial de redução de 1,44 V ser suficientemente grande para oxidar H_2O a O_2 . A reação com a água é muito lenta, ainda que seja termodinamicamente favorável. As soluções em HCl são instáveis porque o Cl^- é rapidamente oxidado a Cl_2 quando a solução está quente. As soluções de Ce^{4+} em ácido sulfúrico podem ser utilizadas para as titulações de amostras desconhecidas em HCl, pois a reação com o analito é rápida, enquanto a reação com o Cl^- é lenta. Sais com custo menor, incluindo o $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$, o $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (também conhecido como $\text{Ce}(\text{OH})_4$), são adequados para a preparação de titulantes que são padronizados com $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ou Fe, conforme descrito para o MnO_4^- .

15-6 Oxidação com Dicromato de Potássio

Em solução ácida, o íon dicromato, de cor laranja, é um oxidante forte, que é reduzido ao íon Cr^{3+} :

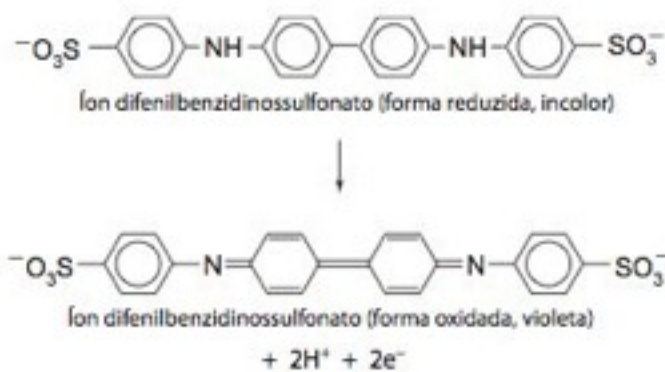


Em HCl 1 M, o potencial formal é 1,00 V e em H_2SO_4 2 M é 1,11 V. Portanto, o dicromato é um agente oxidante menos forte que o MnO_4^- ou o Ce^{4+} . Em solução básica, o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é convertido ao íon cromato (CrO_4^{2-}), amarelo, que não apresenta poder oxidante:



O dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, é um padrão primário de baixo custo e as suas soluções são estáveis. Como o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é laranja e os complexos de Cr^{3+} se situam na faixa entre

Os rejeitos contendo Cr(VI) são tóxicos e não devem ser jogados diretamente na pia. Veja o Boxe 2-1 para o método de descarte.



Iodimetria: titulação com o iodo

Iodometria: titulação do iodo produzido por uma reação química.

Uma solução aquosa preparada a partir de I₂ 1,5 mM e KI 1,5 mM contém²⁰

0,9 mM I ₂	5 μM I ₃ ⁻
0,9 mM I ⁻	40 nM I ₆ ²⁻
0,6 mM I ₃ ⁻	0,3 μM HOI

Uma alternativa ao uso da goma de amido é a adição, ao frasco de titulação, de uns poucos mililitros de *p*-xileno. Em seguida, agita-se a mistura vigorosamente. Após cada adição de titulante, próximo do ponto final, devemos interromper a agitação por um tempo suficiente para podermos examinar a cor da fase orgânica. O I₂ é 400 vezes mais solúvel em *p*-xileno do que em água, e sua cor, na fase orgânica, é facilmente visualizada.²¹

Há uma razoável pressão de vapor de I₂, que é tóxica, acima do I₂ sólido e do I₃⁻ aquoso. Todos os frascos contendo I₂ ou I₃⁻ devem ser bem fechados e mantidos dentro da capela. Soluções contendo rejeitos de I₃⁻ não devem ser descartadas na pia do laboratório.

HOI ácido hipiodoso
IO₃⁻ iodato

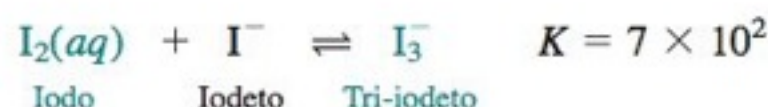
o verde e o violeta, temos que recorrer a indicadores com mudanças de cor bem marcantes, como o ácido difenilaminossulfônico ou o ácido difenilbenzidinossulfônico, para determinar o ponto final das titulações com dicromato. As reações também podem ser monitoradas por meio de eletrodos de Pt e de calomelano.

O K₂Cr₂O₇ não é um oxidante tão forte quanto o KMnO₄ ou o Ce⁴⁺. Ele é usado principalmente para a determinação de Fe²⁺ e, indiretamente, para determinar diferentes espécies capazes de oxidar o Fe²⁺ a Fe³⁺. Em análises indiretas, o analito é tratado com um excesso conhecido de Fe²⁺. A seguir, o Fe²⁺ que não reagiu é titulado com K₂Cr₂O₇. Por exemplo, ClO₃⁻, NO₃⁻, MnO₄⁻ e peróxidos orgânicos podem ser analisados dessa maneira. O Boxe 15-2 descreve o uso de dicromato em análises para verificar a poluição de águas.

15-7 Métodos Envolvendo Iodo

Quando um analito, com comportamento redutor, é titulado diretamente com o iodo (para produzir I⁻), o método é conhecido como *iodimetria*. Na *iodometria*, um analito oxidante é adicionado a um excesso de I⁻ para produzir iodo, que é então titulado com uma solução-padrão de tiosulfato.

O iodo elementar é pouco solúvel em água (1,3 × 10⁻³ M, a 20°C), mas sua solubilidade aumenta pela complexação com o íon iodeto.



Uma solução de I₃⁻ 0,05 M, típica para uso em titulações, é preparada pela dissolução de 0,12 mol de KI e 0,05 mol de I₂ em 1 L de água. Quando nos referimos ao uso do iodo como titulante, queremos dizer, de maneira genérica, que estamos usando uma solução de I₂ mais um excesso de I⁻.

O Uso da Goma de Amido como Indicador

Como descrito na Seção 15-2, a goma de amido é usada como indicador para o iodo. Em uma solução sem nenhuma outra espécie colorida, é possível identificar a cor do I₃⁻ em uma concentração de ~5 μM de I₃⁻. Com a adição de goma de amido, o limite de detecção é ampliado de mais ou menos 10 vezes.

Em iodimetria (titulação com o I₃⁻), podemos adicionar a goma de amido no início da titulação. A primeira gota de excesso de I₃⁻, após o ponto de equivalência, faz a cor da solução mudar para azul-escuro.

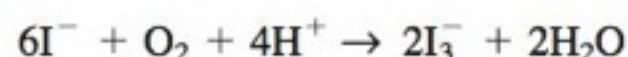
Em iodometria (titulação do I₃⁻), o I₃⁻ está presente em toda a reação até o ponto de equivalência. A goma de amido não deve ser adicionada à reação até imediatamente antes do ponto de equivalência (que se observa visualmente, pelo desvanecimento gradual do I₃⁻ [Prancha 9, Encarte em Cores]). Se não usarmos este procedimento, algum iodo sempre tende a ficar retido nas partículas de goma de amido após atingirmos o ponto de equivalência.

A complexação do iodo pelo amido é dependente da temperatura. A 50°C, a cor é somente um décimo da intensidade a 25°C. Se for necessária uma sensibilidade máxima, recomenda-se que o frasco de titulação seja resfriado em água gelada.²² A presença de solventes orgânicos diminui a afinidade do iodo pela goma de amido, reduzindo significativamente a utilidade do indicador.

Preparação e Padronização de Soluções de I₃⁻

O tri-iodeto (I₃⁻) é preparado dissolvendo-se o I₂ sólido em excesso de KI. O I₂ sublimado é suficientemente puro para ser usado como um padrão primário, mas é raramente usado para esta finalidade, pois evapora facilmente durante a pesagem. Em virtude disso, pesamos rapidamente uma quantidade aproximada de I₂ e a solução de I₃⁻ é padronizada com uma amostra pura do analito com concentração conhecida, ou com Na₂S₂O₃.

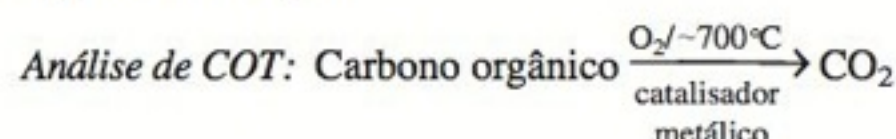
Soluções ácidas de I₃⁻ são instáveis, pois o excesso de I⁻ é lentamente oxidado pelo ar:



Em soluções neutras, a oxidação é desprezível na ausência de calor, luz e íons metálicos. Em pH ≥ 11, o tri-iodeto desproporciona em ácido hipiodoso, iodato e iodeto.

Uma excelente maneira de prepararmos uma solução-padrão de I₃⁻ é adicionarmos uma quantidade previamente pesada de iodato de potássio a um pequeno excesso de KI.²³ A seguir, adicionamos um ácido forte em excesso (alcançando pH ≈ 1) para produzir I₃⁻ por meio de uma reação de desproporcionamento inversa quantitativa:

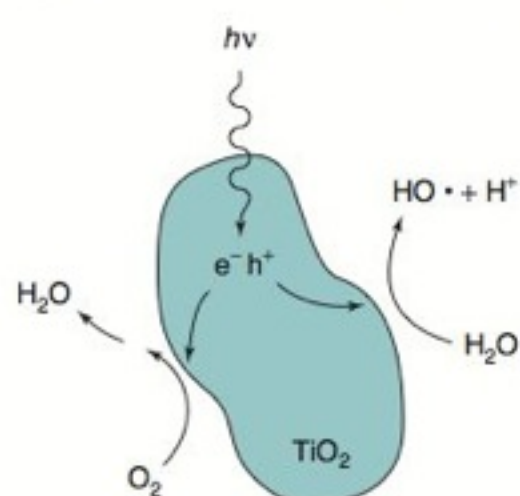
A água potável e os efluentes residuais industriais são em parte caracterizados e controlados por meio de seus teores de carbono e pela demanda de oxigênio.¹² O teor de *carbono inorgânico* (CI) é definido pela quantidade de $\text{CO}_2(\text{g})$ liberado quando uma amostra de água é acidulada a $\text{pH} < 2$, com H_3PO_4 , e purgada com Ar ou N_2 . O CI corresponde à presença de CO_3^{2-} e HCO_3^- na amostra. Após a remoção do carbono inorgânico pelo ácido, o *carbono orgânico total* (COT) é igual ao CO_2 produzido pela oxidação total da matéria orgânica presente na água:



O *carbono total* (CT) é definido como a soma $\text{CT} = \text{COT} + \text{CI}$.

Instrumentos usando técnicas de oxidação diferentes produzem valores diferentes de COT, pois nem toda a matéria orgânica é oxidada por cada uma das técnicas. O “estado da arte” é tal que o COT é realmente definido pelo resultado obtido por um determinado tipo de instrumento.

Instrumentos comerciais que medem o COT por oxidação térmica têm limites de detecção na faixa de 4-50 ppb (4-50 μg de C/L). Uma amostra típica de 20 μL de água é analisada em 3 minutos, usando-se a absorção na região do infravermelho para determinar a quantidade de CO_2 . Outros instrumentos oxidam a matéria orgânica irradiando, com luz ultravioleta, uma suspensão do catalisador sólido de TiO_2 (0,2 g/L) em água, em um pH 3,5.¹³ A luz cria no TiO_2 pares elétron-lacuna (Seção 15-8). As lacunas oxidam H_2O a radical hidroxil ($\text{HO}\cdot$), um oxidante enérgico que converte o carbono orgânico em CO_2 , que é medido pela condutividade elétrica do ácido carbônico.¹⁴ A Prancha 9 do Encarte em Cores mostra um instrumento em que $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ em meio ácido é exposto à radiação ultravioleta para produzir o radical sulfato ($\text{SO}_4\cdot^-$), que oxida a matéria orgânica a CO_2 . (O TiO_2 puro absorve muita pouca radiação na região do visível, ele não utiliza a luz solar com eficiência. Ao dopar o TiO_2 com ~1% em massa de carbono, a eficiência da radiação na região do visível é notavelmente aumentada.¹⁵)



A radiação ultravioleta absorvida pelo TiO_2 cria um par elétron-lacuna. A lacuna promove a oxidação da H_2O formando o radical $\text{HO}\cdot$, que é um oxidante enérgico. O elétron reduz o O_2 dissolvido a H_2O_2 , por meio de uma sequência de reações. O TiO_2 é um catalisador e o O_2 é consumido na reação: $\text{C orgânico} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$.

O COT é largamente utilizado para determinar a obediência aos limites de expressos em legislações para efluentes. Águas residuais urbanas e industriais têm, tipicamente, um $\text{COT} > 1$ mg de C/mL. A água de abastecimento apresenta 50-500 ng de C/mL. A água de alta pureza para a indústria eletrônica tem um $\text{COT} < 1$ ng de C/mL.

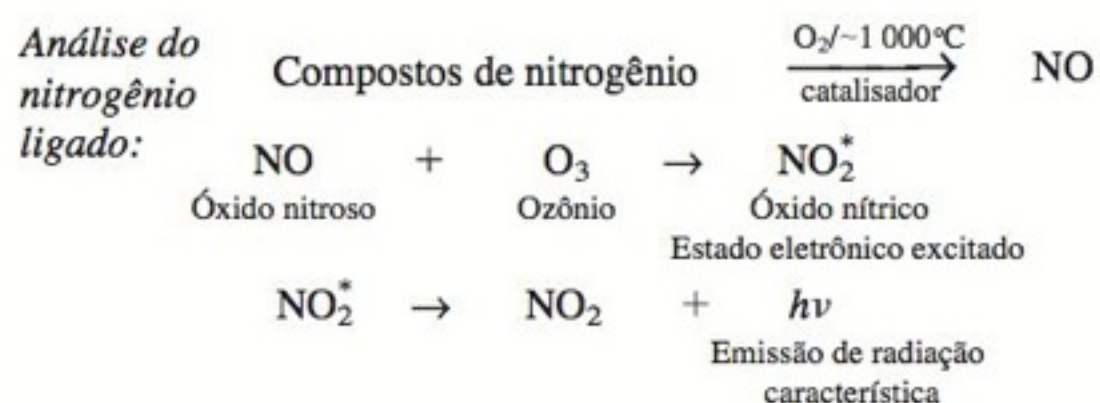
A *demanda total de oxigênio* (DTO) nos indica qual a quantidade de O_2 necessária para a combustão completa dos poluentes presentes em um efluente residual. Um volume de N_2 contendo uma quantidade conhecida de O_2 é misturado com a amostra e é feita a combustão completa. O O_2 que não reagiu é medido por um sensor potenciométrico. Espécies diferentes presentes no efluente consomem quantidades diferentes de O_2 . Por exemplo, a ureia consome cinco vezes mais O_2 que o ácido fórmico. Espécies como NH_3 e H_2S também contribuem para a DTO.

Os poluentes podem ser oxidados por refluxo com dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). A *demanda química de oxigênio* (DQO) é definida como o O_2 que é quimicamente equivalente ao $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ consumido nesse processo. Cada $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ recebe $6e^-$ (para formar 2Cr^{3+}), e cada molécula de O_2 recebe $4e^-$ (para formar duas moléculas de H_2O). Portanto, para este cálculo, 1 mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é quimicamente equivalente a

1,5 mol de O_2 . A análise de DQO é feita através do refluxo da amostra de água poluída, por 2 h, com um excesso de solução-padrão de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em solução de H_2SO_4 , contendo Ag^+ como catalisador. O $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que não reagiu é determinado pela titulação com solução-padrão de Fe^{2+} ou por espectrofotometria. Diversas autorizações para o funcionamento de atividades industriais podem incluir limites de DQO em seus efluentes. As especificações europeias definem o parâmetro “capacidade de oxidação”, análogo à DQO. As medidas de capacidade de oxidação são feitas pelo refluxo da amostra, por 10 min, com permanganato em meio ácido, a 100°C . Cada íon MnO_4^- recebe cinco elétrons e é quimicamente equivalente a 1,25 mol de O_2 . Os métodos eletroquímicos baseados na foto-oxidação com TiO_2 podem substituir o tedioso refluxo com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou MnO_4^- . O Problema 16-21 descreve uma metodologia testada.

A *demanda bioquímica de oxigênio* (DBO) é definida como o O_2 necessário para a degradação bioquímica de matéria orgânica por meio de microrganismos. O ensaio é feito incubando-se, em um recipiente fechado, sem espaços ocupados pelo ar, uma certa quantidade da amostra de efluente por 5 dias, a 20°C , no escuro, enquanto os microrganismos metabolizam os compostos orgânicos presentes no rejeito. O teor de O_2 dissolvido na solução é medido antes e depois da incubação. A diferença é a DBO.¹⁷ A DBO também mede espécies como HS^- e Fe^{2+} que podem estar presentes na água. Inibidores são adicionados para prevenir a oxidação de espécies de nitrogênio como a NH_3 . Existe um grande interesse em desenvolver uma análise rápida que forneça uma informação equivalente à DBO. Por exemplo, esse objetivo pode ser atingido substituindo o O_2 por ferricianeto ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) como receptor de elétrons na degradação bacteriana de matéria orgânica. O íon ferricianeto requer apenas 3 h e os resultados são comparáveis àqueles do procedimento padrão de 5 dias.¹⁸

O *nitrogênio ligado* inclui todos os compostos nitrogenados, exceto N_2 , dissolvidos em água. A análise de nitrogênio pelo método de Kjeldahl, descrito na Seção 7-2, é excelente para aminas e amidas, mas falha com muitas outras formas de nitrogênio. Um analisador por combustão automatizado converte quase todas as formas de nitrogênio em soluções aquosas em NO , que é determinado por quimiluminescência após reação com ozônio:¹⁹



Azida (N_3^-) e hidrazinas (RNHNH_2) não são quantitativamente convertidas em NO por combustão. As medidas de nitrogênio ligado são exigidas para verificação do cumprimento das legislações acerca da descarga de efluentes.



PVC misturado com TiO_2 , antes da irradiação



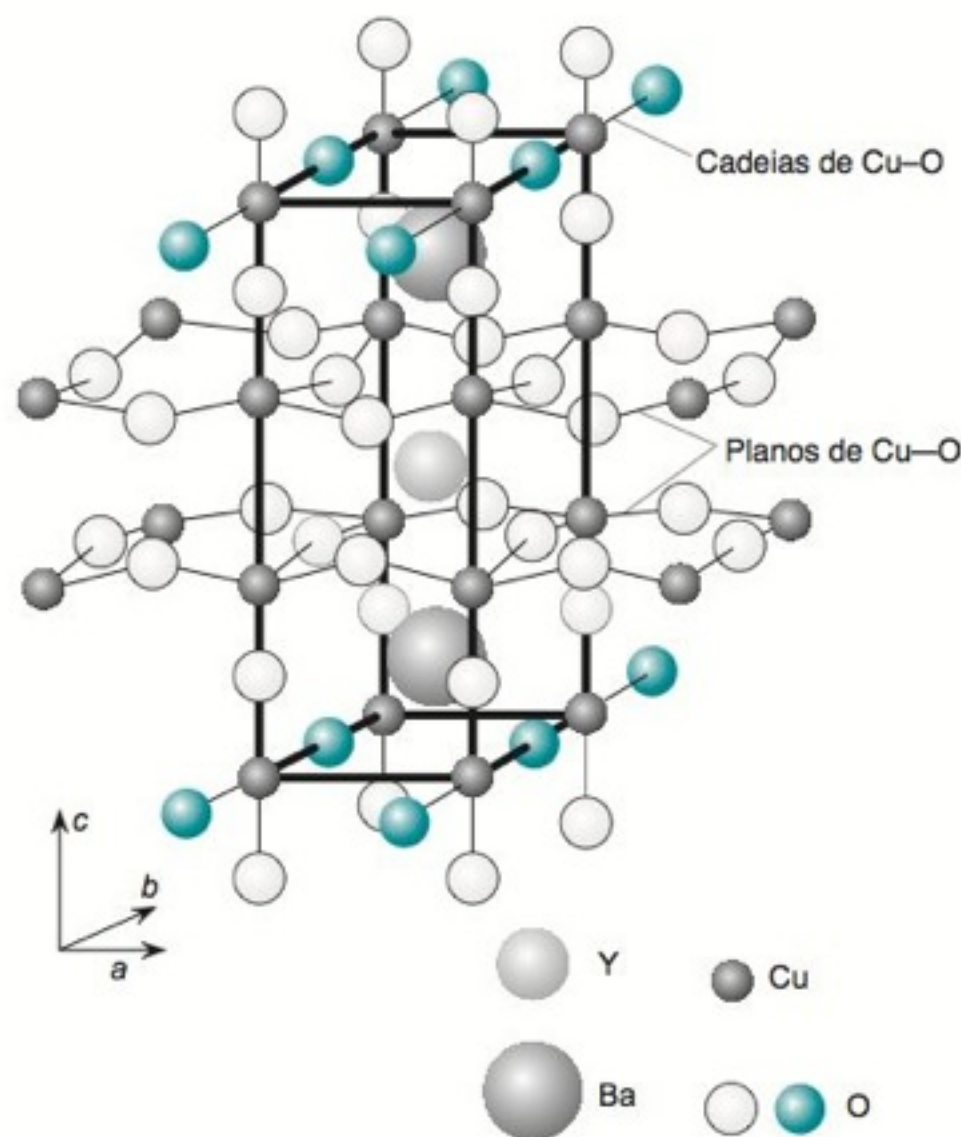
Após irradiação por 20 dias

Uma ideia “ecologicamente correta”: Durante a fabricação do plástico poli(cloreto de vinila) (PVC), podemos adicionar TiO_2 de modo que o plástico venha a ser passível de decomposição pela luz solar.¹⁶ O PVC comum, ao ser descartado, demora muitos anos para se degradar em aterros sanitários. O PVC misturado com TiO_2 degrada-se bem mais rapidamente. [Cortesia de H. Hidaka e S. Horikoshi, Universidade Meisei, Tóquio, Japão.]

Uma aplicação importante dos supercondutores são os poderosos eletroímãs, necessários para os equipamentos de ressonância magnética de imagem para uso médico. Os condutores comuns, quando utilizados nesses imãs, necessitam de uma enorme quantidade de energia elétrica para produzir um campo magnético adequado. Como a eletricidade circula através de um supercondutor sem nenhuma resistência, o potencial de partida do eletroímã pode ser retirado da bobina eletromagnética, tão logo a corrente normal de funcionamento seja estabelecida. A corrente continuará a fluir sem nenhum consumo de energia elétrica.

Um avanço na tecnologia de supercondutores foi a descoberta²⁶ de um óxido de ítrio-bário-cobre, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, cuja estrutura cristalina é mostrada a seguir. Quando aquecido, este material perde rapidamente átomos de oxigênio das cadeias Cu–O, e, a partir deste ponto, qualquer composição entre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ é possível de ser observada.

Quando os supercondutores de alta temperatura foram descobertos, o teor de oxigênio na fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ era desconhecido. O $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ representa um conjunto pouco comum de estados de oxidação, pois os estados comuns do ítrio e do bário são Y^{3+} e Ba^{2+} e os estados comuns do cobre são Cu^{2+} e Cu^+ . Se

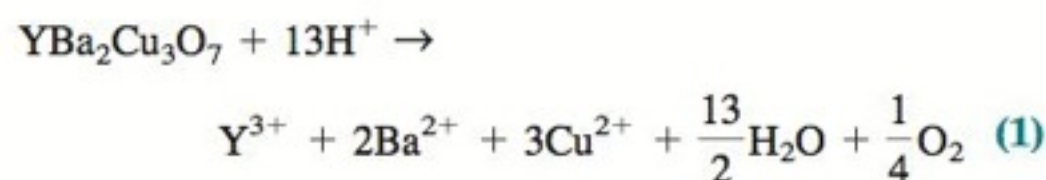


Estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. As cadeias unidimensionais Cu–O (coloridas) se localizam na mesma direção do eixo cristalográfico *b*, e cadeias bidimensionais planas de Cu–O, localizam-se no plano *a*–*b* do cristal. A perda dos átomos de oxigênio coloridos das cadeias, em altas temperaturas, dá origem ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. [Reproduzida de G. F. Holland e A. M. Stacy, "Physical Properties of the Quaternary Oxide Superconductor, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ", *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 8.]

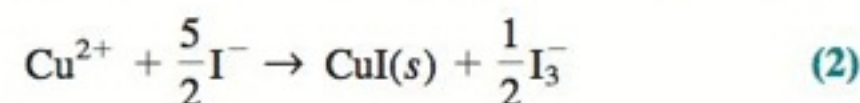
todo o cobre for Cu^{2+} , a fórmula do supercondutor seria $(\text{Y}^{3+})(\text{Ba}^{2+})_2(\text{Cu}^{2+})_3(\text{O}^{2-})_{6.5}$, com uma carga catiônica de +13 e uma carga aniônica de –13. A composição $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ exige a presença de Cu^{3+} , um estado de oxidação bastante raro para o cobre. Em termos de composição formal, a estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pode ser descrita como $(\text{Y}^{3+})(\text{Ba}^{2+})_2(\text{Cu}^{2+})_2(\text{Cu}^{3+})(\text{O}^{2-})_7$, correspondente a uma carga catiônica de +14 e a uma carga aniônica de –14.

Titulações redox provaram ser o método mais confiável para a determinação do estado de oxidação do cobre e assim para o cálculo do teor de oxigênio no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.²⁷ Um método iodométrico envolve dois experimentos.

No *Experimento A*, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ é dissolvido em ácido diluído, onde o Cu^{3+} é convertido em Cu^{2+} . Por questão de simplicidade, escrevemos as equações em relação à fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Entretanto, pode-se facilmente balancear essas equações para valores de $x \neq 7$.²⁸

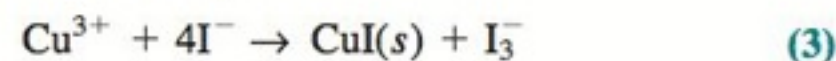


O teor total de cobre é determinado pelo tratamento com iodeto



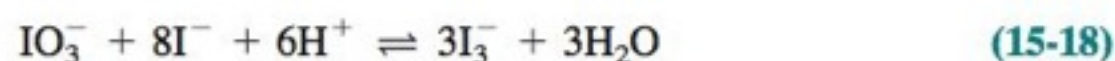
e a titulação do triiodeto formado é feita com solução-padrão de tiosulfato (Reação 15-19). Cada mol de Cu no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ é equivalente, no Experimento A, a 1 mol de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

No *Experimento B*, o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ é dissolvido em ácido diluído contendo I^- . Cada mol de Cu^{3+} produz 1 mol de I_3^- , e cada mol de Cu^{2+} produz 0,5 mol de I_3^- .



O número de mols de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ necessários no Experimento A é igual ao número total de mols de Cu no supercondutor. A diferença na quantidade necessária de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, para os Experimentos B e A, corresponde ao teor de Cu^{3+} presente. A partir dessa diferença, podemos calcular o valor de x na fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.²⁹

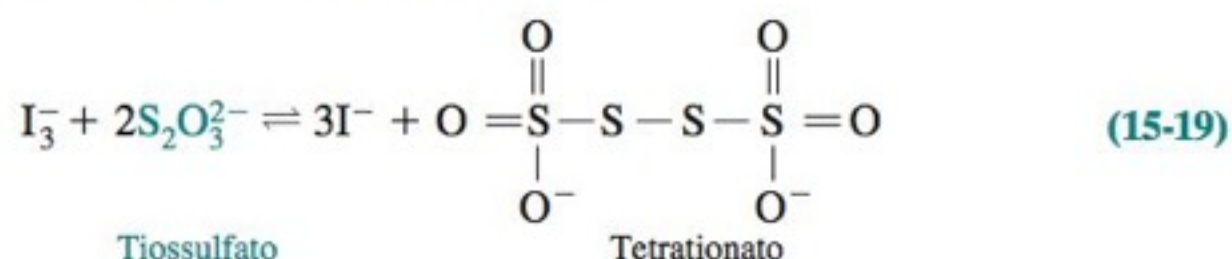
Embora possamos equilibrar as cargas de cátions e de ânions na fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, incluindo-se o Cu^{3+} na fórmula, não existe nenhuma evidência que prove a existência dos íons Cu^{3+} no cristal. Também não há nenhuma evidência de que parte do oxigênio presente na estrutura cristalina esteja na forma de peróxido, O_2^{2-} , que também permite equilibrar as cargas de cátions e ânions. A melhor descrição para o estado de valência, no sólido cristalino, envolve os elétrons e as lacunas correspondentes, deslocalizados nos planos e cadeias Cu–O. Entretanto, a composição correspondente a Cu^{3+} , e as Equações 1 a 3 descrevem precisamente os aspectos químicos redox do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. O Problema 15-35, descreve as titulações que determinam, separadamente, os números de oxidação do Cu e do Bi em supercondutores como $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2})\text{Cu}_2\text{O}_{8.295}$.



Uma solução recentemente acidificada de iodato mais iodeto pode ser utilizada para padronizar soluções de tiosulfato. O I_3^- deve ser usado imediatamente, ou será facilmente oxidado pelo ar. A desvantagem do KIO_3 é a sua baixa massa molecular em relação ao número de elétrons que ele aceita. Essa propriedade causa um erro relativo de pesagem maior que o desejável durante o preparo de soluções.

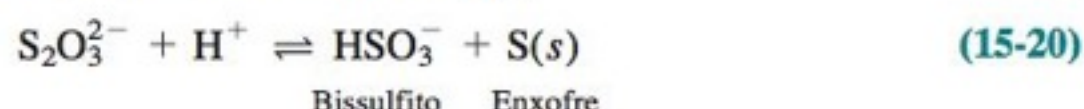
A Utilização do Tiossulfato de Sódio

O tiossulfato de sódio é o titulante praticamente universal do tri-iodeto. Em solução ácida ou neutra, o tri-iodeto oxida o tiossulfato a tetrationato:

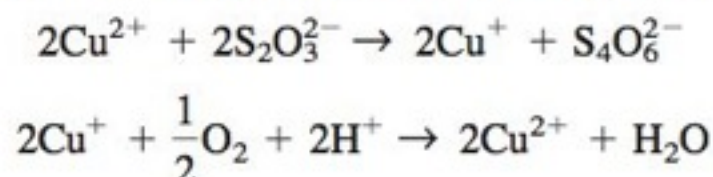


Em soluções básicas, o I_3^- se desproporciona em I^- e HOI , e este último pode oxidar o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a SO_4^{2-} . A Reação 15-19 necessita ser realizada abaixo de pH 9. A forma mais comum de cristalização do tiossulfato, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, não é suficientemente pura para ser um padrão primário. Para superarmos este problema, padronizamos o tiossulfato pela reação com uma solução de I_3^- , recentemente preparada a partir de KIO_3 mais KI .

Uma solução estável de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pode ser preparada dissolvendo-se o reagente em água destilada de alta pureza, que tenha sido recentemente fervida. O CO_2 dissolvido torna a solução ácida e promove o desproporcionamento do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:



e os íons metálicos catalisam a oxidação atmosférica do tiossulfato:



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ anidro, que é um padrão primário, pode ser preparado a partir do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pentaidratado.²⁴

TABELA 15-4 Titulações com tri-iodeto-padrão (titulações iodimétricas)

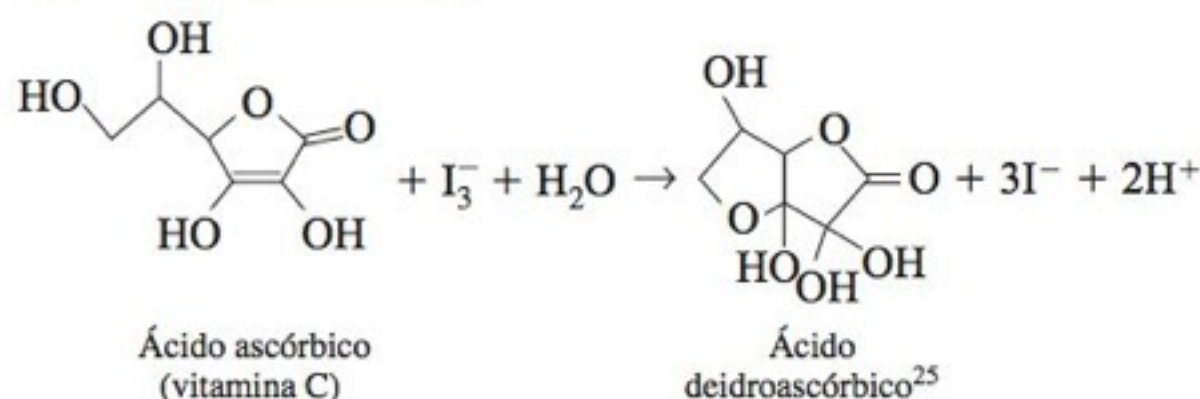
Espécies analisadas	Reação de oxidação	Observações
As^{3+} Sn^{2+}	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{e}^-$	Titular diretamente em solução de NaHCO_3 com I_3^- . O Sn(IV) é reduzido a Sn(II) com Pb granulado ou Ni em HCl 1 M e titulado na ausência de oxigênio.
N_2H_4 SO_2	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Titular em solução de NaHCO_3 . Adicionar SO_2 (ou H_2SO_3 ou HSO_3^- ou SO_3^{2-}) ao I_3^- padrão em excesso, presente em ácido diluído, e titular por retorno o I_3^- que não reagiu com uma solução-padrão de tiossulfato.
H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}(s) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Adicionar H_2S a I_3^- em excesso, em HCl 1 M, e titular por retorno com tiossulfato.
Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}	$\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MS}(s) + 2\text{H}^+$ $\text{MS}(s) \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}^-$	Precipitar e lavar o sulfeto metálico. Dissolver em HCl 3 M com excesso de solução-padrão de I_3^- e titular por retorno com tiossulfato.
Cisteína, glutatona, ácido tioglicólico, mercaptoetanol	$2\text{RSH} \rightleftharpoons \text{RSSR} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Titular o composto sulfidril em pH entre 4 e 5 com I_3^- .
HCN	$\text{I}_2 + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{ICN} + \text{I}^- + \text{H}^+$	Titular em tampão carbonato-bicarbonato, utilizando <i>p</i> -xileno como um indicador de extração.
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	$\text{H}_2\text{CO} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Adicionar à amostra desconhecida excesso de I_3^- mais NaOH . Após 5 minutos, adicionar HCl e titular por retorno com tiossulfato.
Glicose (e outros açúcares redutores)	$\text{RCH}(\text{O}) + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{RCO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Adicionar à amostra desconhecida excesso de I_3^- mais NaOH . Após 5 minutos, adicionar HCl e titular por retorno com tiossulfato.
Ácido ascórbico (vitamina C) H_3PO_3	$\text{Ascorbato} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{deidroascorbato} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Titular diretamente com I_3^- . Titular em solução de NaHCO_3 .

As soluções de tiosulfato devem ser armazenadas no escuro. A adição de 0,1 g de carbonato de sódio por litro de solução mantém o pH em uma faixa ótima para garantir a estabilidade da solução. Três gotas de clorofórmio devem ser adicionadas a cada garrafa de solução de tiosulfato para evitar o crescimento bacteriano. Uma solução ácida de tiosulfato é instável, mas o reagente pode ser usado para titular o I_3^- em solução ácida, pois a reação com o tri-iodeto é mais rápida que a Reação 15-20.

Aplicações Analíticas do Iodo

Agente redutor + $I_3^- \rightarrow 3I^-$

Os agentes redutores podem ser titulados diretamente com solução-padrão de I_3^- , na presença de goma de amido, até alcançarem o ponto final, caracterizado pela intensa coloração azul do complexo formado entre o iodo e o amido (Tabela 15-4). Um exemplo é a determinação iodimétrica da vitamina C:



Agente oxidante + $3I^- \rightarrow I_3^-$

Os agentes oxidantes podem ser tratados com um excesso de I^- para produzir I_3^- (Tabela 15-5, Boxe 15-3). A análise iodométrica é completada titulando-se o I_3^- liberado com uma solução-padrão de tiosulfato. A goma de amido só deve ser adicionada um pouco antes de se atingir o ponto final da titulação.

TABELA 15-5 Titulação do I_3^- produzido pelo analito (titulações iodométricas)

Espécies analisadas	Reação	Observações
Cl_2	$Cl_2 + 3I^- \rightleftharpoons 2Cl^- + I_3^-$	Reação em ácido diluído.
$HOCl$	$HOCl + H^+ + 3I^- \rightleftharpoons Cl^- + I_3^- + H_2O$	Reação em H_2SO_4 0,5 M.
Br_2	$Br_2 + 3I^- \rightleftharpoons 2Br^- + I_3^-$	Reação em ácido diluído.
BrO_3^-	$BrO_3^- + 6H^+ + 9I^- \rightleftharpoons Br^- + 3I_3^- + 3H_2O$	Reação em H_2SO_4 0,5 M.
IO_3^-	$2IO_3^- + 16I^- + 12H^+ \rightleftharpoons 6I_3^- + 6H_2O$	Reação em HCl 0,5 M.
IO_4^-	$2IO_4^- + 22I^- + 16H^+ \rightleftharpoons 8I_3^- + 8H_2O$	Reação em HCl 0,5 M.
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3$ $2Mn(OH)_3 + 6H^+ + 3I^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + I_3^- + 6H_2O$	A amostra é tratada com Mn^{2+} , $NaOH$ e KI . Após 1 minuto, ela é acidificada com H_2SO_4 e o é então titulado.
H_2O_2	$H_2O_2 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons I_3^- + 2H_2O$	Reação em H_2SO_4 1 M com NH_4MoO_3 como catalisador.
O_3^a	$O_3 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons O_2 + I_3^- + H_2O$	Passar o O_3 por uma solução neutra de KI a 2% em massa. Adicionar H_2SO_4 e titular.
NO_2^-	$2HNO_2 + 2H^+ + 3I^- \rightleftharpoons 2NO + I_3^- + 2H_2O$	O óxido nítrico é removido (por borbulhamento de CO_2 gerado <i>in situ</i>) antes da titulação do I_3^- .
As^{5+}	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 3I^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O$	Reação em HCl 5 M.
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + I_3^-$	Reação em solução neutra. A seguir, acidificar e titular.
Cu^{2+}	$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI(s) + I_3^-$	NH_4HF_2 é utilizado como tampão.
$Fe(CN)_6^{3-}$	$2Fe(CN)_6^{3-} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe(CN)_6^{4-} + I_3^-$	Reação em HCl 1 M.
MnO_4^-	$2MnO_4^- + 16H^+ + 15I^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5I_3^- + 8H_2O$	Reação em HCl 0,1 M.
MnO_2	$MnO_2(s) + 4H^+ + 3I^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + I_3^- + 2H_2O$	Reação em H_3PO_4 0,5 M ou HCl .
$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 9I^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$	A reação em HCl 0,4 M, precisa de 5 minutos para se completar e é especialmente sensível à oxidação pelo ar.
Ce^{4+}	$2Ce^{4+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + I_3^-$	Reação em H_2SO_4 1 M.

a. O pH deve ser ≥ 7 quando o O_3 é adicionado ao I^- . Em solução ácida, cada O_3 produz 1,25 I_3^- e não 1 I_3^- . [N. V. Klassen, D. Marchington e H. C. E. McGowan, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 2921.]

Termos Importantes

amalgama
desproporcionamento

indicador redox
oxidação prévia

redução prévia
titulação redox

Resumo

As titulações redox são fundamentadas em reações de oxir-redução entre o analito e o titulante. Algumas vezes, uma oxidação prévia quantitativa por via química (com reagentes como $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, AgO , NaBiO_3 ou H_2O_2) ou uma redução prévia (com reagentes como o SnCl_2 , CrCl_2 , SO_2 , H_2S ou uma coluna redutora de íons metálicos) é necessária para estabelecer um estado de oxidação definido do analito, antes de efetuarmos uma titulação redox. O ponto final de uma titulação redox é normalmente detectado por potenciometria ou por meio de um indicador redox. O indicador adequado para uma determinada titulação deve possuir uma faixa de transição ($= E^\circ(\text{indicador}) \pm 0,059 \, 16/n \, \text{V}$) capaz de se sobrepor à variação brusca de potencial na região de uma curva de titulação, onde se encontra o ponto final.

Quanto maior a diferença no potencial de redução entre o analito e o titulante, mais acentuada será a visualização do ponto final. Patamares antes e depois do ponto de equivalência estão centrados próximos do E° do analito e do E° do titulante. Antes do ponto de equivalência, utilizamos a meia-reação correspondente ao analito para calcularmos o valor do potencial, pois as concentrações das formas oxidada e reduzida do analito são conhecidas. Após o ponto de equivalência, utilizamos a meia-reação correspondente ao titulante. No ponto de equivalência, ambas as meias-reações devem ser utilizadas simultaneamente, para determinarmos o valor do potencial correspondente.

Os agentes oxidantes mais usados incluem o KMnO_4 , o Ce^{4+} e o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Muitos procedimentos analíticos se fundamentam na oxidação com o I_2 ou na titulação do I_2 liberado em uma reação química.

Exercícios

15-A. 20,0 mL de uma solução de Sn^{2+} 0,005 00 M, em HCl 1 M, foram titulados com solução de Ce^{4+} 0,020 0 M formando Sn^{4+} e Ce^{3+} . Calcule o potencial (contra o E.C.S.) para os seguintes volumes adicionados de Ce^{4+} : 0,100; 1,00; 5,00; 9,50; 10,00; 10,10; e 12,00 mL. Faça um esboço da curva de titulação correspondente.

15-B. O corante tetrassulfonato de índigo pode ser usado como indicador redox apropriado para a titulação do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ com Ti^{3+} em HCl 1 M? (*Sugestão:* O potencial no ponto de equivalência deve estar entre os potenciais para cada um dos pares redox.)

15-C. Construa a curva de titulação para a Demonstração 15-1, na qual 400,0 mL de uma solução de Fe^{2+} 3,75 mM é titulada com solução de MnO_4^- 20,0 mM em H_2SO_4 1 M, com um *pH* fixo de 0,00. Calcule o potencial contra o E.C.S., para os seguintes volumes adicionados de titulante: 1,0; 7,5; 14,0; 15,0; 16,0; e 30,0 mL, e faça um esboço da curva de titulação correspondente.

15-D. A titulação com Ce^{4+} 0,100 M, a 25°C, de 50,0 mL de uma amostra desconhecida, contendo Fe^{2+} , foi monitorada com eletrodos de Pt e calomelano. A tabela a seguir mostra os resultados obtidos.⁸ Construa um gráfico de Gran e decida quais os

pontos experimentais que deverão ser escolhidos para se traçar uma reta. Determine a interseção desta reta com o eixo x. Esta interseção é o volume de equivalência. Calcule a concentração de Fe^{2+} presente na amostra.

Volume de titulante, V(mL)	E(volts)
6,50	0,635
8,50	0,651
10,50	0,669
11,50	0,680
12,50	0,696

15-E. Uma mistura sólida pesando 0,054 85 g continha somente sulfato ferroso amoniacal e cloreto ferroso. A amostra foi dissolvida em H_2SO_4 1 M e o Fe^{2+} necessitou de 13,39 mL de Ce^{4+} 0,012 34 M para oxidação completa a Fe^{3+} . Calcule a porcentagem em massa de Cl na amostra original.

$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Sulfato ferroso amoniacal	Cloreto ferroso
MF 392,13	MF 234,84

Problemas

A Forma de uma Curva de Titulação Redox

15-1. Considere a titulação na Figura 15-2.

- Escreva a reação balanceada da titulação.
- Escreva duas meias-reações diferentes para o eletrodo indicador.
- Escreva duas equações de Nernst diferentes para a reação global da célula eletroquímica.
- Calcule E para os seguintes volumes de Ce^{4+} adicionados: 10,0; 25,0; 49,0; 50,0; 51,0; 60,0; e 100,0 mL. Compare os seus resultados com os da Figura 15-2.

15-2. Considere a titulação de 100,0 mL de solução de Ce^{4+} 0,010 0 M em HClO_4 1 M, por uma solução de Cu^+ 0,040 0 M, for-

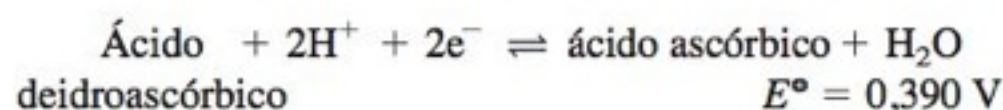
mando Ce^{3+} e Cu^{2+} . Foram usados eletrodos de Pt e de $\text{Ag}|\text{AgCl}$ saturado para determinar o ponto final.

- Escreva a reação balanceada da titulação.
- Escreva duas meias-reações diferentes para o eletrodo indicador.
- Escreva duas equações de Nernst diferentes para a reação da célula eletroquímica.
- Calcule E para os seguintes volumes de Cu^+ adicionados: 1,00; 12,5; 24,5; 25,0; 25,5; 30,0; e 50,0 mL. Faça um esboço da curva de titulação correspondente.

15-3. Considere a titulação de 25,0 mL de uma solução de Sn^{2+} 0,010 0 M por uma solução de Ti^{3+} 0,050 0 M, em HCl 1 M, utilizando eletrodos de Pt e de calomelano saturado para determinar o ponto final.

- (a) Escreva a reação balanceada da titulação.
- (b) Escreva duas meias-reações diferentes para o eletrodo indicador.
- (c) Escreva duas equações de Nernst diferentes para a reação da célula eletroquímica.
- (d) Calcule E nos seguintes volumes de Ti^{3+} adicionados: 1,00; 2,50; 4,90; 5,00; 5,10; e 10,0 mL. Faça um esboço da curva de titulação correspondente.

15-4. Ácido ascórbico (0,010 0 M) foi adicionado a 10,0 mL de uma solução de Fe^{3+} 0,020 0 M, tamponada em pH 0,30, e o potencial foi monitorado com eletrodos de Pt e de Ag | AgCl saturado.



- (a) Escreva a equação balanceada para a reação de titulação.
- (b) Utilizando $E^\circ = 0,767 \text{ V}$ para o par $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$, calcule a diferença de potencial da célula eletroquímica quando são adicionados 5,0; 10,0 e 15,0 mL de ácido ascórbico. (*Sugestão:* Veja os cálculos que foram feitos na Demonstração 15-1.)
- 15-5.** Considere a titulação de 25,0 mL de uma solução de Sn^{2+} 0,050 0 M por uma solução de Fe^{3+} 0,100 M, em HCl 1 M, formando Fe^{2+} e Sn^{4+} , utilizando eletrodos de Pt e de calomelano saturado para determinar o ponto final.
- (a) Escreva a reação balanceada da titulação.
- (b) Escreva duas meias-reações diferentes para o eletrodo indicador.
- (c) Escreva duas equações de Nernst diferentes para a reação da célula eletroquímica.
- (d) Calcule E nos seguintes volumes de Fe^{3+} adicionados: 1,00; 12,5; 24,0; 25,0; 26,0; e 30,0 mL. Faça um esboço da curva de titulação correspondente.

Determinação do Ponto Final

- 15-6.** Selecione entre os indicadores da Tabela 15-2 quais os que são adequados para determinar o ponto final na titulação da Figura 15-3. Que mudanças de cores deverão ser observadas?
- 15-7.** O indicador, tris(2,2'-bipiridina)ferro pode ser utilizado na titulação do Sn^{2+} pelo $\text{Mn}(\text{EDTA})^-$? (*Sugestão:* O potencial no ponto de equivalência deve estar entre os potenciais correspondentes a cada par redox.)

Ajuste do Estado de Oxidação do Analito

- 15-8.** Explique os termos *oxidação prévia* e *redução prévia*. Por que é importante eliminarmos o excesso de reagente que é usado nesses processos?
- 15-9.** Escreva as reações balanceadas para a eliminação do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Ag^{2+} e H_2O_2 por ebulição.
- 15-10.** O que é um redutor de Jones e para que ele é usado?
- 15-11.** Por que Cr^{3+} e TiO^{2+} não interferem na análise do Fe^{3+} quando um redutor de Walden, em vez de um redutor de Jones, é utilizado na etapa de redução prévia?

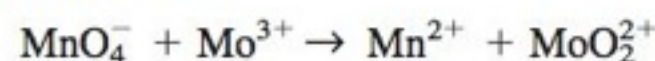
Reações Redox do KMnO_4 , Ce(IV) e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

15-12. A partir das informações da Tabela 15-3, explique como podemos usar o KMnO_4 para determinar a quantidade de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ presente em uma mistura sólida com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Qual é a finalidade do ácido fosfórico neste procedimento?

15-13. Escreva as meias-reações balanceadas, nas quais o íon MnO_4^- atua como um oxidante em (a) pH = 0; (b) pH = 10; (c) pH = 15.

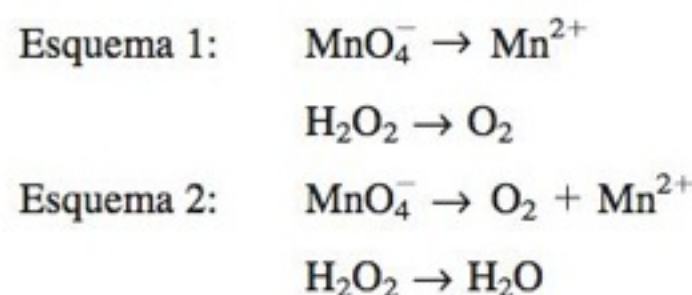
15-14. Depois que 25,00 mL de uma amostra desconhecida passaram através de uma coluna com redutor de Jones, o íon molibdato (MoO_4^{2-}) foi convertido a Mo^{3+} . O filtrado necessitou de 16,43 mL de solução de KMnO_4 0,010 33 M, para atingir um ponto final rosa-claro.



Uma amostra em branco consumiu 0,04 mL. Balanceie a equação e determine a concentração molar do íon molibdato na amostra desconhecida.

15-15. 25,00 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio comercial foram diluídos a 250,0 mL em um balão volumétrico. Uma alíquota contendo 25,00 mL desta solução diluída foi misturada com 200 mL de água e 20 mL de uma solução de H_2SO_4 3 M e, então, titulada com uma solução de KMnO_4 0,021 23 M. A primeira cor rosa-pálido persistente foi observada com a adição de 27,66 mL de titulante. Uma titulação em branco, preparada com água destilada no lugar de H_2O_2 , necessitou de 0,04 mL para produzir uma cor rosa visível. Usando a reação da H_2O_2 na Tabela 15-3, determine a molaridade da H_2O_2 no produto comercial.

15-16. O íon MnO_4^- pode reagir com H_2O_2 por meio de dois esquemas reacionais diferentes para formar O_2 e Mn^{2+} :

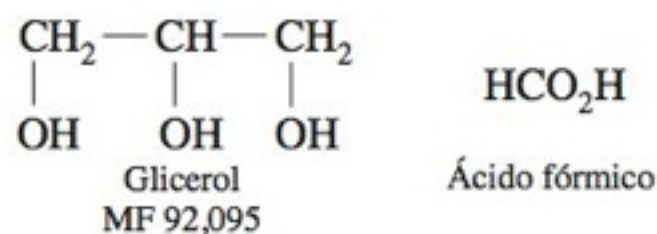


(a) Complete as meias-reações para cada um dos esquemas reacionais, introduzindo e^- , H_2O e H^+ . Escreva a equação global balanceada para cada esquema reacional.

(b) O perborato de sódio tetraidratado, $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MF 153,86), produz H_2O_2 quando dissolvido em ácido: $\text{BO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{BO}_3^-$. Para decidir se a reação seguia o Esquema 1 ou o Esquema 2, estudantes da Academia Naval dos EUA³⁰ pesaram 1,023 g de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL, adicionaram 20 mL de H_2SO_4 1 M e completaram o volume do balão com H_2O . A seguir, eles titularam 10,00 mL desta solução com KMnO_4 0,010 46 M até o aparecimento da primeira coloração rosa-pálido persistente. Qual o volume de KMnO_4 necessário no Esquema 1 e no Esquema 2? (A estequiometria do Esquema 1 foi observada.)

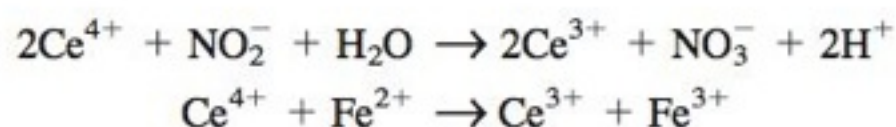
15-17. 50,00 mL de uma amostra contendo La^{3+} foram tratados com oxalato de sódio para precipitar o $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, que foi lavado, dissolvido em ácido e titulado com 18,04 mL de KMnO_4 0,006 363 M. Calcule a molaridade do La^{3+} na amostra desconhecida.

15-18. Uma solução aquosa de glicerol, pesando 100,0 mg, foi tratada com 50,0 mL de uma solução de Ce^{4+} 0,083 7 M, por 15 minutos a 60°C, em HClO_4 4 M, para oxidar o glicerol a ácido fórmico:



O excesso de Ce^{4+} consumiu 12,11 mL de solução de Fe^{2+} 0,044 8 M para atingir o ponto final da titulação, usando-se ferroína como indicador. Qual é a porcentagem em peso de glicerol na amostra desconhecida?

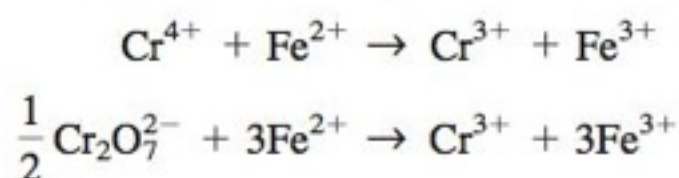
15-19. O íon nitrito (NO_2^-) pode ser determinado pela oxidação com excesso de Ce^{4+} , seguida de uma titulação de retorno do Ce^{4+} que não reagiu. Uma amostra de 4,030 g de um sólido contendo somente NaNO_2 (MF 68,995) e NaNO_3 , foi dissolvida em 500,0 mL de água. Uma alíquota de 25,00 mL desta solução foi tratada com 50,0 mL de solução de Ce^{4+} 0,118 6 M em ácido forte por 5 minutos, e o excesso de Ce^{4+} foi determinado por uma titulação de retorno com 31,13 mL de sulfato ferroso amoniacal 0,042 89 M.



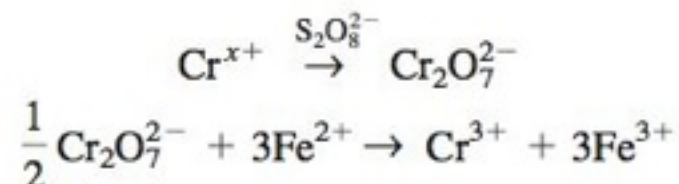
Calcule a porcentagem em massa de NaNO_2 presente na amostra sólida original.

15-20. Um cristal de fluoroapatita de cálcio ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, MF 1 008,6) foi dopado com íons cromo para melhorar sua eficiência como cristal para *laser*. Suspeita-se que o cromo possa estar presente na estrutura do cristal em seu estado de oxidação +4.

1. Para determinarmos o poder oxidante total de cromo no material, um cristal foi dissolvido em HClO_4 2,9 M, a 100°C , e a solução foi resfriada a 20°C e titulada com uma solução-padrão de Fe^{2+} , utilizando-se eletrodos de Pt e de $\text{Ag}|\text{AgCl}$ para determinar o ponto final. O cromo, no estado de oxidação superior a +3, deve oxidar, nesta etapa, uma quantidade equivalente de Fe^{2+} . Isto é, cada íon Cr^{4+} consome um íon Fe^{2+} , e cada átomo de Cr^{6+} , presente no CrO_7^{2-} consome três íons Fe^{2+} :

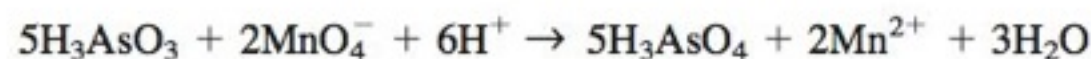
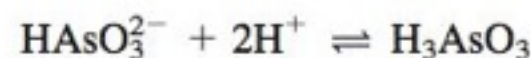


2. Em uma segunda etapa, o teor total de cromo foi determinado dissolvendo-se um cristal em HClO_4 2,9 M, a 100°C , e resfriando a solução obtida a 20°C . Um excesso de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e Ag^+ foi então adicionado para oxidar todo o cromo presente a CrO_7^{2-} . O $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ que não reagiu, foi destruído fervendo-se a solução, e a solução resultante foi titulada com solução-padrão de Fe^{2+} . Nesta etapa, cada Cr, presente na amostra desconhecida original, reage com três íons Fe^{2+} .



Na etapa 1, um cristal para *laser*, pesando 0,437 5 g, consumiu 0,498 mL de uma solução de Fe^{2+} 2,786 mM (preparada dissolvendo-se $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em HClO_4 2 M). Na etapa 2, outro cristal, pesando 0,1566 g, consumiu 0,703 mL da mesma solução-padrão de Fe^{2+} . Determine qual o número de oxidação médio do Cr no cristal e o número total de microgramas de Cr por grama de cristal.

15-21. O óxido de arsênico (As_4O_6), grau padrão primário, é um reagente útil (mas, carcinogênico) para a padronização de oxidantes, incluindo o MnO_4^- e I_3^- . Para padronizar o MnO_4^- , As_4O_6 é dissolvido em meio básico e então titulado com MnO_4^- em meio ácido. Uma pequena quantidade de iodeto (I^-) ou iodato (IO_3^-) catalisa a reação entre H_3AsO_3 e MnO_4^- .



(a) Uma alíquota de 3,214 g de KMnO_4 (MF 158,034) foi dissolvida em 1,000 L de água, aquecida para provocar reações com impurezas presentes, resfriada e filtrada. Qual é a molaridade teórica desta solução se nenhum MnO_4^- foi consumido pelas impurezas?

(b) Que massa mínima de As_4O_6 (MF 395,68) seria suficiente para reagir com 25,00 mL da solução de KMnO_4 na parte (a)?

(c) Encontrou-se que 0,146 8 g de As_4O_6 necessitou de 29,98 mL de solução de KMnO_4 para a cor suave do MnO_4^- que não reagiu aparecer. Na titulação do branco, foi necessário 0,03 mL de MnO_4^- para produzir uma cor suficientemente intensa para ser vista. Calcule a molaridade da solução de permanganato.

Métodos Envolvendo o Iodo

15-22. Por que o iodo é quase sempre usado como uma solução que contém I^- em excesso?

15-23. Descreva duas formas diferentes para padronizar uma solução de tri-iodeto.

15-24. Em qual técnica, iodimetria ou iodometria, o indicador goma de amido só deve ser adicionado um pouco antes do ponto final? Por quê?

15-25. (a) Uma solução de iodato de potássio foi preparada dissolvendo 1,022 g de KIO_3 (MF 214,00) em balão volumétrico de 500 mL. 50,00 desta solução foram pipetados para um frasco e tratados com excesso de KI (2 g) e de ácido (10 mL de H_2SO_4 0,5 M). Qual o número de mols de I_3^- que foram gerados pela reação?

(b) O tri-iodeto produzido em (a) reagiu com 37,66 mL de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Qual a concentração desta solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

(c) Uma amostra sólida contendo ácido ascórbico e ingredientes inertes pesando 1,223 g foi dissolvida em H_2SO_4 diluído e tratado com 2 g de KI e 50,00 mL de KIO_3 obtida no item (a). O excesso de tri-iodeto consumiu 14,22 mL da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ empregada na parte (b). Encontrar a porcentagem e a massa de ácido ascórbico (MF 176,13) na amostra desconhecida.

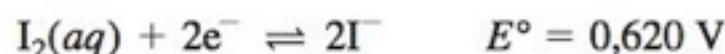
(d) Existe alguma diferença em se adicionar o indicador goma de amido no início ou próximo ao ponto final da titulação do item (c)?

15-26. Uma amostra de 3,026 g de um sal de cobre(II) foi dissolvida em um balão volumétrico de 250 mL. Uma alíquota de 50,0 mL foi analisada pela adição de 1 g de KI e titulação do iodo liberado com 23,33 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,046 68 M. Determine a porcentagem em massa de Cu no sal. A goma de amido, utilizada como indicador, pode ser adicionada no início dessa titulação ou imediatamente antes do ponto final?

15-27. O teor de H_2S de uma solução foi determinado pela adição lenta de 25,00 mL dessa solução a 25,00 mL de uma solução-padrão acidificada de I_3^- 0,010 44 M, para precipitar enxofre elementar. (Se a concentração de H_2S é $> 0,01$ M, o enxofre precipitado retém alguma solução de I_3^- , que não é subsequentemente titulada.) O I_3^- remanescente foi titulado com 14,44 mL de uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,009 336 M. Determine a molaridade

da solução de H_2S . A goma de amido, utilizada como indicador, pode ser adicionada no início dessa titulação ou imediatamente antes do ponto final?

15-28. A partir dos seguintes potenciais de redução



- (a) Calcule a constante de equilíbrio para a reação $\text{I}_2(aq) + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$.
 (b) Calcule a constante de equilíbrio para a reação $\text{I}_2(s) + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$.
 (c) Calcule a solubilidade (g/L) do $\text{I}_2(s)$ em água.

15-29. A análise de Kjeldahl na Seção 10-8 é utilizada para medir o teor de nitrogênio de compostos orgânicos, que são digeridos em ácido sulfúrico fervente, formando íons amônio, que, por sua vez, são destilados para um recipiente que contém um ácido-padrão. O ácido que não reagiu é então titulado com uma base. O próprio Kjeldahl, em 1880, teve dificuldade em distinguir com luz artificial o ponto final da titulação de retorno, usando o indicador vermelho de metila. Ele podia ter desistido do trabalho noturno, mas acabou optando por concluir a análise de uma maneira diferente. Após destilar a amônia em solução-padrão de ácido sulfúrico, ele adicionou uma mistura de KIO_3 e de KI ao ácido. O iodo liberado foi então titulado com solução de tiosulfato, usando goma de amido para facilitar a detecção do ponto final. Este procedimento funcionou perfeitamente, mesmo em luz artificial.³¹ Explique como a titulação com tiosulfato permite determinar o teor de nitrogênio na amostra original. Obtenha uma relação entre o número de mols de NH_3 liberados na digestão e o número de mols de tiosulfato necessários para a titulação do iodo.

15-30. Algumas pessoas desenvolvem reações alérgicas ao íon sulfito (SO_3^{2-}) que é empregado como conservante alimentar. O sulfito em vinho foi determinado através do seguinte procedimento: adicionou-se 5,00 mL de uma solução contendo (0,804 3 g de KIO_3 + 5 g de KI)/100 mL a 50,0 mL de vinho. A acidificação com 1,0 mL de H_2SO_4 6,0 M converteu quantitativamente IO_3^- a I_2 . O I_2 reagiu com SO_3^{2-} , formando SO_4^{2-} , permanecendo o excesso de I_2 em solução. Este excesso consumiu 12,86 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,048 18 M para atingir o ponto final com goma de amido.

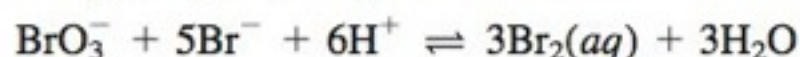
(a) Escreva a reação que ocorre quando o H_2SO_4 é adicionado à mistura KIO_3 + KI , e explique porque 5 g de KI foram adicionados à solução estoque. É necessário medir com muita exatidão essa massa de 5 g? É necessário medir com muita exatidão 1,0 mL de H_2SO_4 ?

(b) Escreva a reação balanceada entre I_2 e sulfito.

(c) Encontre a concentração de sulfito no vinho. Expresse sua resposta em número de mols por litro e em mg SO_3^{2-} por litro.

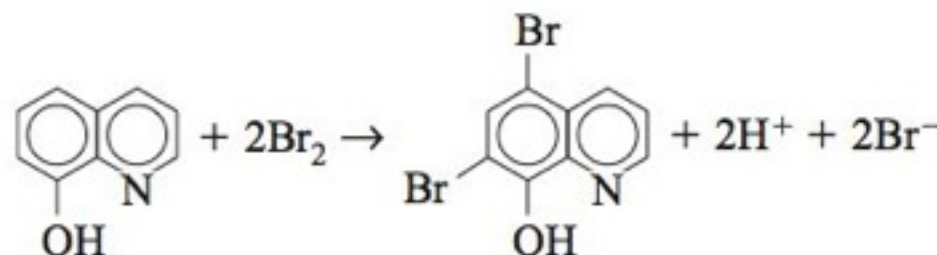
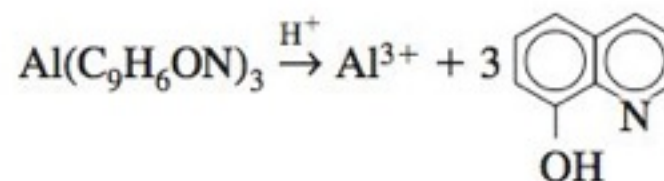
(d) *Teste t.* Outra amostra de vinho contém 277,7 mg de SO_3^{2-} por litro com um desvio-padrão de $\pm 2,2$ mg/L para três determinações pelo método iodimétrico. Um método espectrofotométrico forneceu $273,2 \pm 2,1$ mg/L para três determinações. Esses resultados são significativamente diferentes dentro do intervalo de confiança de 95%?

15-31. O bromato de potássio, KBrO_3 , é um padrão primário usado para a produção de Br_2 em meio ácido:



O Br_2 é muito utilizado para analisar vários compostos orgânicos insaturados. Uma amostra contendo Al^{3+} foi analisada

da seguinte maneira: a amostra desconhecida foi tratada com 8-hidroxiquinolina (oxina), em pH 5, para precipitar oxinato de alumínio, $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$. O precipitado foi lavado, dissolvido em HCl a quente contendo excesso de KBr e tratado com 25,00 mL de solução de KBrO_3 0,020 00 M.



O excesso de Br_2 foi reduzido com KI , formando I_3^- . O I_3^- consumiu 8,83 mL de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,051 13 M para atingir o ponto final, usando-se como indicador goma de amido. Quantos miligramas de Al existem na amostra desconhecida?

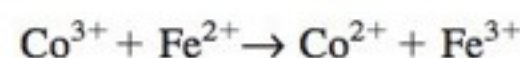
15-32. *Análise iodométrica de um supercondutor de alta temperatura.* O procedimento no Boxe 15-3 foi executado com a finalidade de se determinar o estado de oxidação efetivo do cobre, e, conseqüentemente, o número de átomos de oxigênio presentes na fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$, onde z se situa na faixa entre 0 e 0,5.

(a) No Experimento A do Boxe 15-2, 1,00 g de supercondutor consumiu 4,55 milimol de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. No Experimento B, 1,00 g de supercondutor consumiu 5,68 milimol de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Calcule o valor de z na fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$ (MF 666,246 – 15,999 4z).

(b) *Propagação da incerteza.* Em diversas repetições do Experimento A, o tiosulfato consumido foi de 4,55 ($\pm 0,10$) milimol de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ por grama de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$. No Experimento B, o tiosulfato consumido foi 5,68 ($\pm 0,05$) milimol de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ por grama de supercondutor. Calcule a incerteza no valor de x na fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

15-33. Vamos descrever um procedimento analítico para caracterizar supercondutores que contenham Cu(I) , Cu(II) , Cu(III) e íons peróxido (O_2^{2-}).³² “O possível cobre trivalente e/ou oxigênio na forma de peróxido são reduzidos por Cu(I) dissolvendo-se a amostra, aproximadamente 50 mg, em uma solução de HCl 1 M, previamente saturada com um gás inerte para eliminar o O_2 . A solução de HCl contém um excesso conhecido, de íons cobre monovalente, aproximadamente 25 mg de CuCl . Por outro lado, se a amostra original também contém cobre monovalente, a quantidade de Cu(I) na solução aumenta após a dissolução da amostra. O excesso de Cu(I) foi então determinado por uma titulação coulométrica por retorno ... em uma atmosfera de argônio”. A *coulometria* é um método eletroquímico em que o número de elétrons liberados na reação $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e^-$ são determinados a partir da carga elétrica que circula através de um eletrodo. Descreva com suas palavras e equações como esta análise funciona.

15-34. O $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ é usado como anodo de baterias de lítio de alta densidade de energia. O cobalto se acha presente como uma mistura de Co(III) e Co(II) . A maior parte das preparações também contém sais de lítio inertes e umidade. A fim de determinar a estequiometria do composto, o Co foi medido por absorção atômica e seu estado de oxidação médio por uma titulação potenciométrica.³³ Para a titulação, 25,00 mg do sólido foram dissolvidos em 5,00 mL de uma solução de H_2SO_4 6,0 M contendo 0,100 M de Fe^{2+} (sob N_2) e H_3PO_4 6 M, para obter uma solução rosa-clara:



O Fe^{2+} não reagido consumiu 3,228 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,015 93 M para a titulação completa.

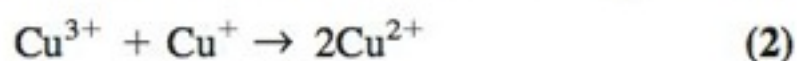
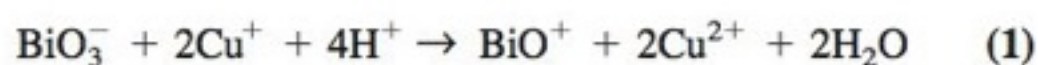
(a) Quantos mmol de Co^{3+} estão presentes em 25,00 mg do material?

(b) Os resultados de absorção atômica forneceram um teor de 56,4% em massa de Co no sólido. Qual é o estado de oxidação médio do Co?

(c) Encontre y na fórmula $\text{Li}_{1+y}\text{CoO}_2$.

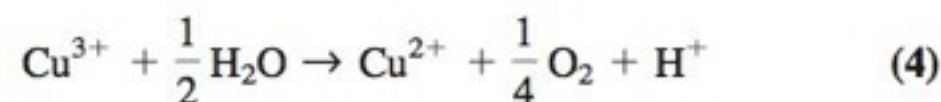
(d) Qual é o quociente teórico (% em massa de Li)/(% em massa de Co) no sólido? O coeficiente observado, após lavagem para remoção dos sais de lítio inertes, é $0,138\,8 \pm 0,000\,6$. Este valor do coeficiente é consistente com o estado de oxidação médio do cobalto?

15-35. Cuidado! Este problema é prejudicial à sua saúde. Os números de oxidação do Cu e do Bi, em supercondutores de alta temperatura do tipo $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{Cu}_2\text{O}_x$ (que pode conter Cu^{2+} , Cu^{3+} , Bi^{3+} e Bi^{5+}), podem ser determinados pelos seguintes procedimentos.³⁴ No Experimento A, o supercondutor é dissolvido em HCl 1 M, contendo um excesso de solução de CuCl 2 mM. O Bi^{5+} (representado como BiO_3^-) e o Cu^{3+} consomem o Cu^+ formando Cu^{2+} :



O Cu^+ , que está em excesso e não reagiu, é então titulado por um método denominado *coulometria*, descrito no Capítulo 16. No Experimento B, o supercondutor é dissolvido em HCl 1 M,

contendo excesso de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1 mM. O Bi^{5+} reage com o Fe^{2+} , mas não com o Cu^{3+} .³⁵



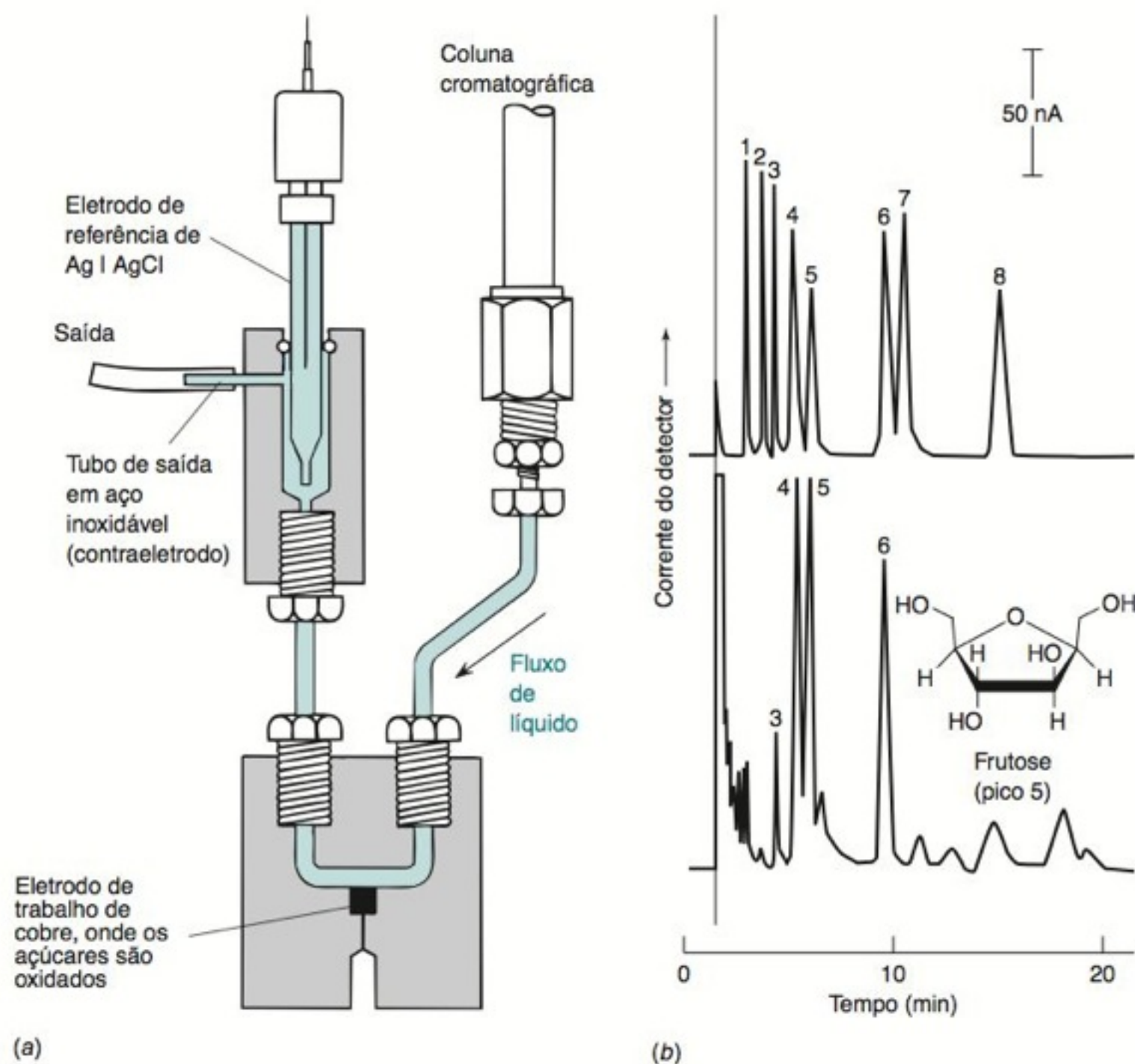
O Fe^{2+} , que está em excesso e não reagiu, é também titulado por coulometria. O número de oxidação total do Cu + Bi é determinado pelo Experimento A, e o número de oxidação do Bi é determinado pelo Experimento B. A diferença entre os valores obtidos nos dois experimentos fornece o número de oxidação do Cu.

(a) No Experimento A, uma amostra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (MF 760,37 + 15,999 4x, um material sem írio), pesando 102,3 mg, foi dissolvida em 100,0 mL de HCl 1 M, contendo CuCl 2,000 mM. Após a reação com o supercondutor, detectou-se na solução, por coulometria, 0,108 5 milimol de Cu^+ , que não tinham reagido. No Experimento B, 94,6 mg do supercondutor foram dissolvidos em 100,0 mL de HCl 1 M, contendo $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1,000 mM. Após a reação com o supercondutor, detectou-se por coulometria que 0,057 7 milimol de Fe^{2+} não tinham reagido. Determine os números de oxidação médios do Bi e do Cu no supercondutor e o coeficiente estequiométrico do oxigênio, x .

(b) Determine as incertezas, nos números de oxidação e no valor de x , se os resultados numéricos do Experimento A são: 102,3 ($\pm 0,2$) mg e 0,108 5 ($\pm 0,000\,7$) milimol e os resultados numéricos do Experimento B são: 94,6 ($\pm 0,2$) mg e 0,057 7 ($\pm 0,000\,7$) milimol. Suponha que as incertezas são desprezíveis para os outros valores que são utilizados no cálculo.

QUÃO DOCE ELE É!

(a) Detector eletroquímico usado para medir os açúcares que saem de uma coluna cromatográfica. Os açúcares são oxidados no eletrodo de Cu, cujo potencial é controlado em relação a um eletrodo de referência de Ag|AgCl. A redução ($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$) ocorre no tubo de aço inoxidável, presente na saída do sistema. A corrente elétrica é medida entre o Cu e o aço. [Adaptado de Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN.] (b) Separação de açúcares, em NaOH 0,1 M, por meio de troca aniônica com uma coluna CarboPac PA1. O cromatograma superior mostra uma mistura-padrão de (1) fucose, (2) metilglicose, (3) arabinose, (4) glicose, (5) frutose, (6) lactose, (7) sacarose e (8) celobiose. O cromatograma inferior foi obtido a partir de uma amostra da cerveja americana "Bud Dry", diluída 100 vezes em água e filtrada através de uma membrana de 0,45 μm de porosidade, para a remoção de partículas. [De P. Luo, M. Z. Luo e R. P. Baldwin, "Determination of Sugars in Food Products", *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 679.]



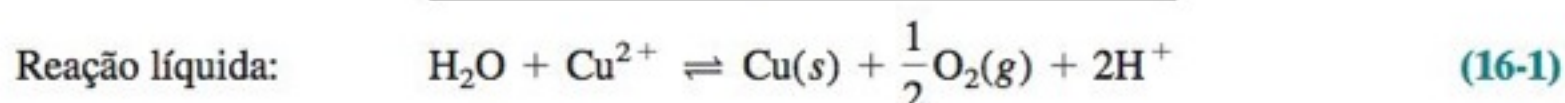
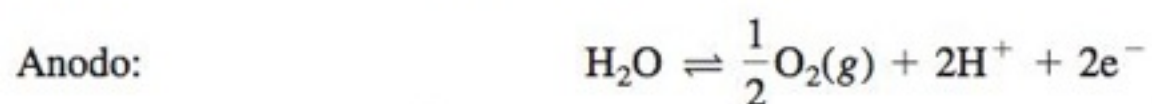
Podemos determinar o teor de açúcares nas nossas bebidas preferidas separando-os por cromatografia de troca iônica (Capítulo 25) em uma solução fortemente alcalina e detectando-os por meio de um eletrodo quando eles saem da coluna.¹ Os grupos $-\text{OH}$ dos açúcares, como a frutose, cuja estrutura é vista no cromatograma, dissociam-se parcialmente, em uma solução de NaOH 0,1 M, formando ânions $-\text{O}^-$. Os ânions são separados uns dos outros quando passam através de uma coluna que tem cargas positivas fixas. À medida que os açúcares saem da coluna, eles são detectados pela oxidação em um eletrodo de Cu, que é polarizado em um potencial de +0,55 V contra um eletrodo de referência de Ag|AgCl. O cromatograma obtido é um gráfico da corrente do detector contra o tempo. Cada um dos açúcares que é detectado dá um pico cuja área é proporcional ao número de mols do açúcar que saem da coluna.

Marca	Concentração de de açúcar (g/L)			
	Glicose	Frutose	Lactose	Maltose
Budweiser	0,54	0,26	0,84	2,05
Bud Dry	0,14	0,29	0,46	—
Coca-Cola	45,1	68,4	—	1,04
Pepsi	44,0	42,9	—	1,06
Pepsi diet	0,03	0,01	—	—

Na *potenciometria*, técnica que vimos em capítulos anteriores, realizamos uma medida de diferença de potencial elétrico na ausência de uma corrente elétrica significativa. Neste capítulo, vamos estudar os métodos eletroanalíticos, em que a corrente, necessariamente, tem de ser medida.³ As técnicas descritas neste capítulo são exemplos de **eletrólise** — processo em que uma determinada reação química é forçada a ocorrer em um eletrodo, devido à imposição de uma diferença de potencial elétrico (Demonstração 16-1). O monitor portátil de glicose, descrito neste capítulo, com vendas superiores a US\$3 bilhões em 2007 nos EUA, é hoje a principal aplicação de uma técnica eletroanalítica.

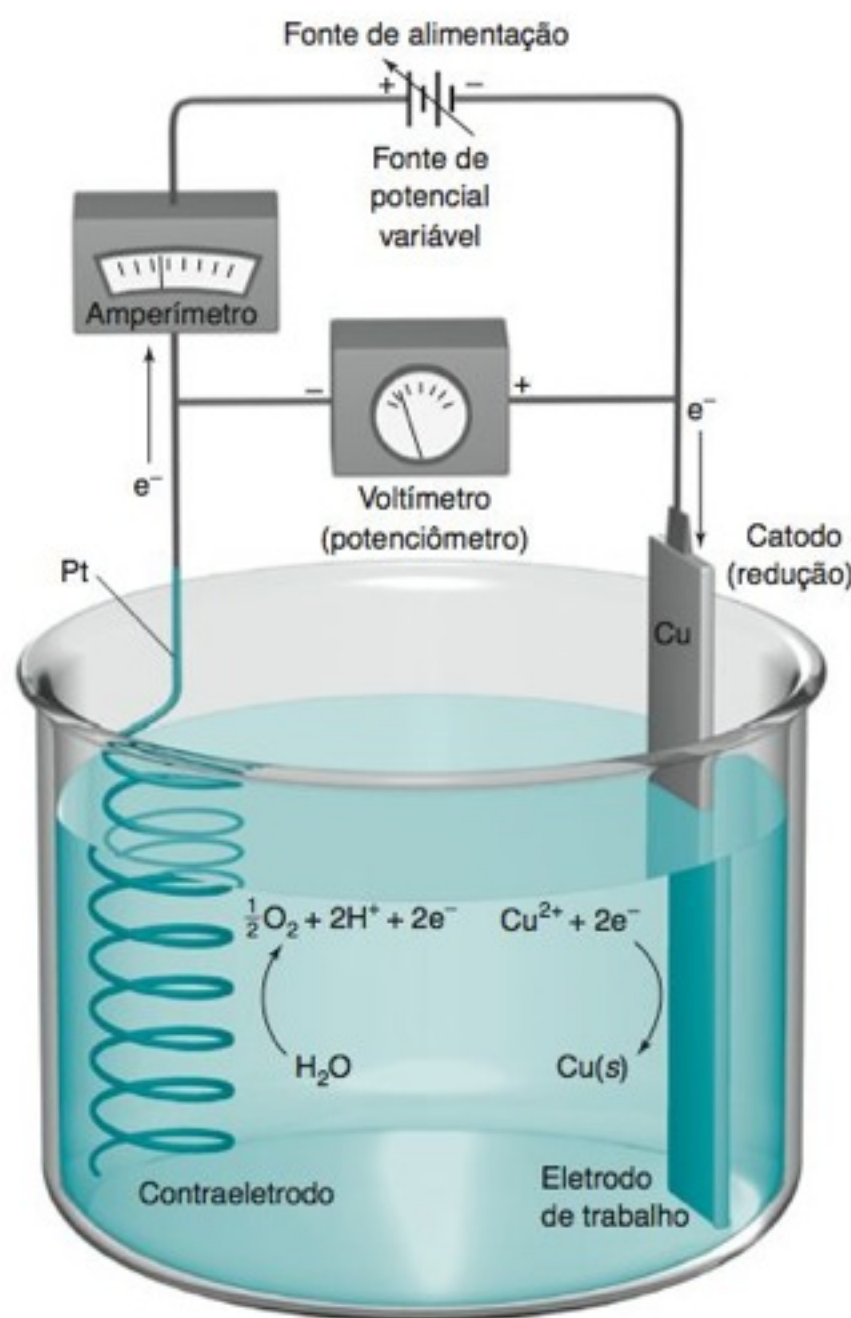
16-1 Fundamentos da Eletrólise

Suponhamos que eletrodos de Cu e de Pt sejam mergulhados em uma solução de Cu^{2+} e que a corrente elétrica que passa através dos eletrodos provoque a deposição de cobre metálico no catodo e desprendimento de O_2 no anodo.



A Figura 16-1 mostra como esse experimento pode ser feito. O potenciômetro (voltímetro) mede a diferença de potencial elétrico (a voltagem) que é aplicada pela fonte de alimentação entre os dois eletrodos. O amperímetro mede a corrente que passa através do circuito.

O eletrodo onde se passa a reação de interesse é chamado de **eletrodo de trabalho**. Na Figura 16-1 estamos interessados na redução do Cu^{2+} , de modo que o Cu é o eletrodo de trabalho. O outro eletrodo é chamado de *contraeletrodo*. Adotamos a convenção de que o valor da corrente é positivo se a redução ocorre no eletrodo de trabalho.



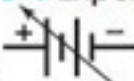
A produção eletrolítica de alumínio pelo processo Hall-Heroult consome ~5% de toda a energia elétrica gerada nos Estados Unidos! O Al^{3+} , em uma solução fundida de Al_2O_3 e criolita (Na_3AlF_6), é reduzido a alumínio metálico no catodo de uma célula que, normalmente, trabalha com uma corrente de 250 kA. Este processo foi inventado por Charles Hall, em 1886, quando ele tinha 22 anos, logo após se formar no Oberlin College.²



Charles Martin Hall. [Cortesia da Alcoa.]

Convenção: A corrente catódica é considerada positiva.

FIGURA 16-1 Experimento de eletrólise.

O símbolo  representa uma fonte de alimentação que fornece uma diferença de potencial elétrico variável. O potenciômetro (voltímetro) mede a diferença de potencial (voltagem) e o amperímetro mede a corrente.

Medida da Velocidade de Reação Através da Corrente

Se uma corrente I flui por um tempo t , a carga q que passa em qualquer ponto no circuito é

Expressão da carga em função da corrente e do tempo:

$$q = I \cdot t \quad (16-2)$$

Coulombs Ampères · Segundos

Um *ampère* é uma corrente elétrica de 1 coulomb por segundo.

Um *coulomb* corresponde a $6,241\,5 \times 10^{18}$ elétrons.

Constante de Faraday:

$$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C/mol}$$

$$\text{número de mols de elétrons} = \frac{I \cdot t}{F}$$

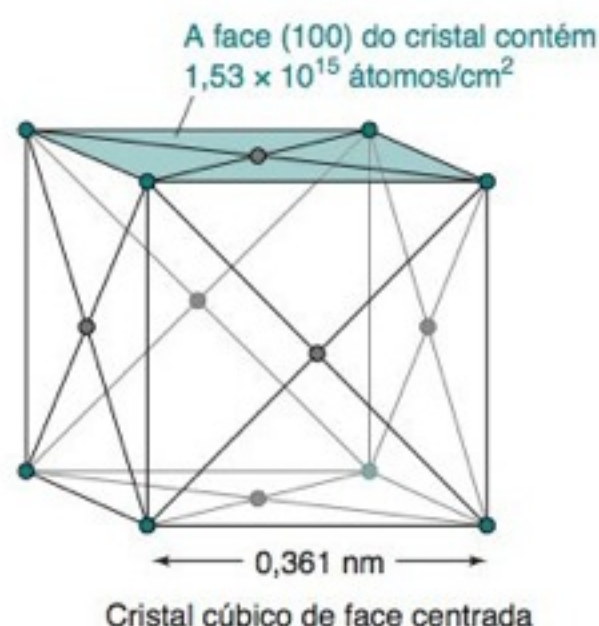
O número de mols de elétrons é

$$\text{Número de mols de } e^- = \frac{\text{coulombs}}{\text{coulombs/mol}} = \frac{I \cdot t}{F}$$

Se uma reação necessita de n elétrons por molécula, a quantidade de substância que reage no tempo t é

Expressão do número de mols em função da corrente e do tempo:

$$\text{Número de mols que reagiram} = \frac{I \cdot t}{nF} \quad (16-3)$$



EXEMPLO Relação entre Corrente, Tempo e Quantidade de Substância Formada

Se uma corrente de 0,17 A fluir por 16 min através da célula eletrolítica na Figura 16-1, quantos gramas de Cu(s) serão depositados?

Solução Inicialmente calculamos o número de mols de e^- que fluem através da célula:

$$\text{Número de mols de } e^- = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{\left(0,17 \frac{\text{C}}{\text{s}}\right)(16 \text{ min})\left(60 \frac{\text{s}}{\text{min}}\right)}{96485 \left(\frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)} = 1,69 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

A meia-reação no catodo requer $2e^-$ para cada átomo de Cu depositado. Portanto,

$$\text{Número de mols de Cu(s)} = \frac{1}{2} (\text{número de mols de } e^-) = 8,45 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

A massa de Cu(s) depositada é $(8,45 \times 10^{-4} \text{ mol})(63,546 \text{ g/mol}) = 0,054 \text{ g}$.

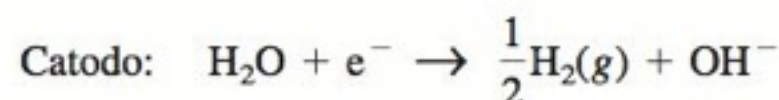
DEMONSTRAÇÃO 16-1 Escrita Eletroquímica⁴

Aproximadamente 7% da energia elétrica gerada nos Estados Unidos é usada na produção eletrolítica de substâncias químicas. A aparelhagem de eletrólise apresentada neste box consiste em uma folha de alumínio presa por uma fita adesiva, ou colada sobre uma superfície de madeira. A experiência irá funcionar satisfatoriamente qualquer que seja o tamanho da folha, mas, para uma demonstração em sala de aula, é conveniente que suas dimensões estejam em torno de 15 cm de lado. Na folha de alumínio prende-se com uma fita adesiva (em apenas uma das extremidades) um “sanduíche” formado por uma folha de papel-filtro, uma folha de papel de caderno e outra folha de papel-filtro. Uma “caneta” é construída com um fio de cobre (com seção reta de 0,75 mm², ou maior) passando atra-

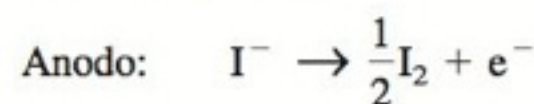
vés de um tubo de vidro e dobrado na ponta com a forma de uma alça.

Preparamos uma solução a partir de 1,6 g de KI, 20 mL de água, 5 mL de uma solução de amido a 1% e 5 mL de solução de fenolftaleína (indicador). (Esta solução deve ser recém-preparada para ser usada na experiência. Se após alguns dias ela escurecer, podemos descorá-la adicionando algumas gotas de uma solução diluída de Na₂S₂O₃.) Para iniciarmos a demonstração, molhamos as três camadas de papel com a solução de fenolftaleína-amido-KI. Conectamos a caneta e a folha de alumínio a uma fonte de 12 V de corrente contínua e escrevemos no papel com a caneta.

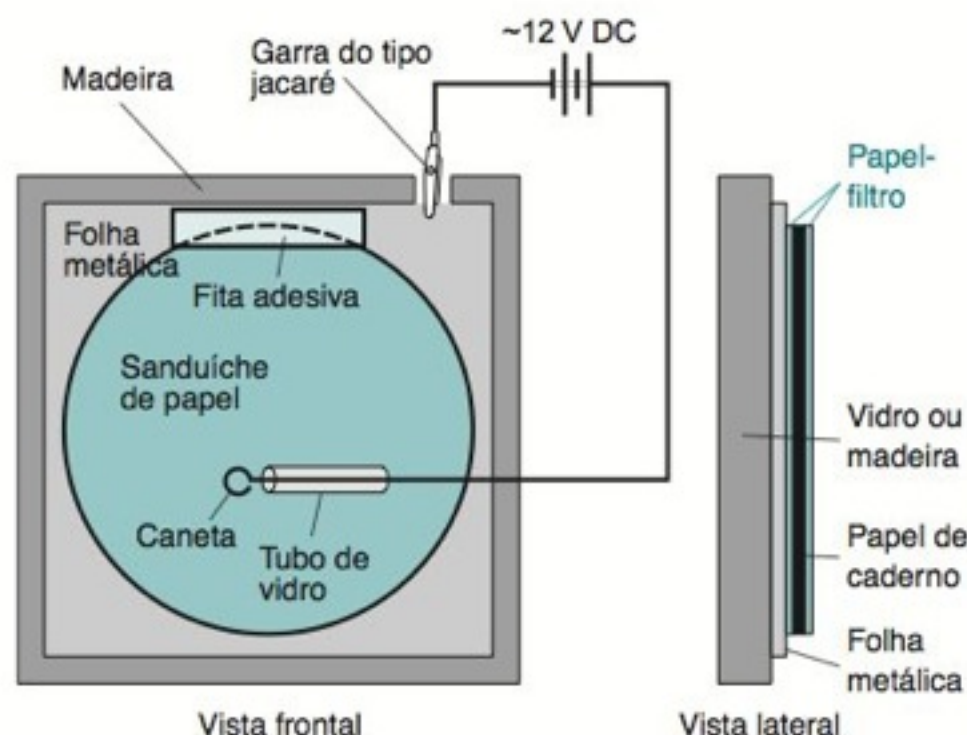
Quando a caneta é o catodo, a água é reduzida a H₂ e OH⁻, surgindo uma cor rosa decorrente da reação do OH⁻ com a fenolftaleína.



Quando a polaridade é invertida (a caneta é o anodo), o íon I⁻ é oxidado a I₂ e aparece uma cor preta (um azul muito escuro) decorrente da reação do I₂ com o amido.



Levantando-se a folha de papel-filtro superior e a folha de papel de caderno, podemos ver que o texto aparece escrito na cor oposta na folha de papel-filtro inferior (veja Prancha 10 do En-carte em Cores).



Teste a Você Mesmo Uma *monocamada* (uma única camada de átomos) de Cu na face do cristal mostrada na figura anteriormente apresenta $1,53 \times 10^{15}$ átomos/cm² = $2,54 \times 10^{-9}$ mols/cm². Que corrente pode depositar uma camada de átomos de Cu sobre 1 cm² em 1 s? (**Resposta:** 0,490 mA)

A Diferença de Potencial Elétrico Varia Quando a Corrente Flui

A Figura 16-1 foi feita com as mesmas convenções das Figuras 13-4 e 13-6. O catodo — onde ocorre a reação de redução — está no lado direito da figura. O terminal positivo do potenciômetro (voltímetro) está no lado direito.

Se a corrente elétrica é desprezível, o potencial da célula é

$$E = E(\text{catodo}) - E(\text{anodo}) \quad (16-4)$$

No Capítulo 13, escrevemos $E = E_+ - E_-$, onde E_+ é o potencial do eletrodo ligado ao terminal positivo do potenciômetro e E_- é o potencial do eletrodo ligado ao terminal negativo. A Equação 16-4 é equivalente a $E = E_+ - E_-$. A polaridade do potenciômetro (voltímetro) na Figura 16-1 é a mesma das Figuras 13-4 e 13-6. Em uma eletrólise, os elétrons fluem do terminal negativo da fonte de alimentação para o catodo da célula de eletrólise. $E(\text{catodo})$ é o potencial do eletrodo ligado ao terminal negativo da fonte de alimentação, e $E(\text{anodo})$ é o potencial do eletrodo ligado ao terminal positivo.

Se a Reação 16-1 contém 0,2 M de Cu²⁺ e 1,0 M de H⁺, e desprende O₂ numa pressão de 1,0 bar, temos

$$\begin{aligned} E &= \underbrace{\left\{ 0,339 - \frac{0,059\,16}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) \right\}}_{E(\text{catodo})} - \underbrace{\left\{ 1,229 - \frac{0,059\,16}{2} \log \left(\frac{1}{P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{H}^+]^2} \right) \right\}}_{E(\text{anodo})} \\ &= \left\{ 0,339 - \frac{0,059\,16}{2} \log \left(\frac{1}{[0,20]} \right) \right\} - \left\{ 1,229 - \frac{0,059\,16}{2} \log \left(\frac{1}{(1,0)^{1/2} [1,0]^2} \right) \right\} \\ &= 0,318 - 1,229 = -0,911 \text{ V} \end{aligned}$$

Essa é a diferença de potencial que seria lida no potenciômetro (voltímetro) na Figura 16-1 se a corrente fosse desprezível. A diferença de potencial é negativa porque o terminal positivo do potenciômetro está conectado ao polo negativo da fonte de alimentação. A variação da energia livre calculada na margem ao lado é positiva porque a reação não é espontânea. A fonte de alimentação é necessária para forçar a ocorrência da reação. Se a corrente não for desprezível, a diferença de potencial necessária para que a reação ocorra terá outro valor devido à *sobretensão*, ao *potencial de queda ôhmica* e à *polarização de concentração*.

Sobretensão é a diferença de potencial necessária para superar a *energia de ativação* de uma reação em um eletrodo (Figura 16-2).⁵ Quanto mais rápido desejamos que uma reação ocorra, maior será a sobretensão que deve ser aplicada. A corrente elétrica é uma medida da velocidade de transferência dos elétrons. Quanto mais elevada for a sobretensão aplica-

Para usarmos a expressão $E = E(\text{catodo}) - E(\text{anodo})$, devemos escrever ambas as reações como *reações de redução*. $E(\text{catodo}) - E(\text{anodo})$ é a diferença de potencial de *circuito aberto*. Ela é a diferença de potencial que é medida com uma corrente desprezível circulando entre o catodo e o anodo.

O *catodo* é o eletrodo conectado ao terminal negativo da fonte de alimentação.

Variação da energia livre para a Reação 16-1:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -nFE = -nF(-0,911 \text{ V}) \\ &= -(2) \left(96\,485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right) (-0,911 \text{ V}) \\ &= +1,76 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{V/mol} \\ &= +1,76 \times 10^5 \text{ J/mol} = 176 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Observe que $\text{C} \times \text{V} = \text{J}$

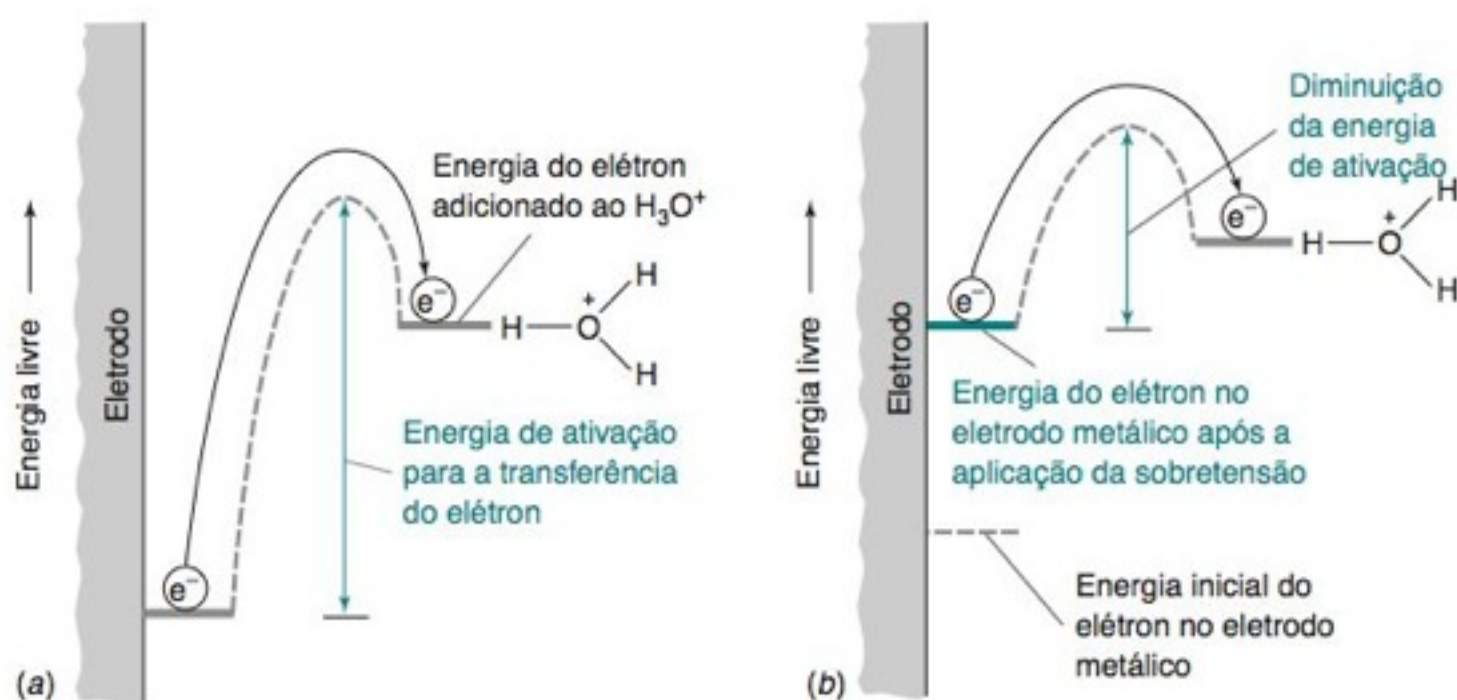


FIGURA 16-2 (a) Perfil esquemático de energia para a transferência de elétrons de um metal para o H₃O⁺, fazendo com que ocorra o desprendimento de H₂. (b) A aplicação de um potencial ao metal aumenta a energia do elétron no metal e diminui a energia de ativação para a transferência do elétron.

TABELA 16-1 Sobretensão (V) para o desprendimento de gás em várias densidades de corrente (A/m²) a 25°C

Eletrodo	10 A/m²		100 A/m²		1 000 A/m²		10 000 A/m²	
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
Pt platinizada	0,015 4	0,398	0,030 0	0,521	0,040 5	0,638	0,048 3	0,766
Pt polida	0,024	0,721	0,068	0,85	0,288	1,28	0,676	1,49
Cu	0,479	0,422	0,584	0,580	0,801	0,660	1,254	0,793
Ag	0,475 1	0,580	0,761 8	0,729	0,874 9	0,984	1,089 0	1,131
Au	0,241	0,673	0,390	0,963	0,588	1,244	0,798	1,63
Grafita	0,599 5		0,778 8		0,977 4		1,220 0	
Pb	0,52		1,090		1,179		1,262	
Zn	0,716		0,746		1,064		1,229	
Hg	0,9		1,0		1,1		1,1	

FONTE: *International Critical Tables*, 1929, 6, 339. Esta referência também fornece as sobretensões para o Cl₂, o Br₂ e o I₂.

da, maior a *densidade de corrente* (corrente por unidade de área da superfície do eletrodo, A/m²). A Tabela 16-1 mostra que a sobretensão para o desprendimento de H₂ em uma superfície de Cu deve aumentar de 0,479 para 1,254 V de modo que a densidade de corrente aumente de 10 A/m² para 10 000 A/m². A energia de ativação depende da natureza da superfície. Em uma superfície de Pt, o desprendimento de H₂ ocorre com uma pequena sobretensão, enquanto em uma superfície de Hg é necessário ~1 V para que a reação ocorra.

Potencial de queda ôhmica (ou simplesmente **potencial ôhmico**) é a diferença de potencial elétrico necessária para superar a resistência elétrica, *R*, da solução na célula eletroquímica, quando uma corrente elétrica, *I*, está fluindo:

$$\text{Potencial de queda ôhmica:} \quad E_{\text{ôhmico}} = IR \quad (16-5)$$

A resistência é medida em ohms, cujo símbolo é a letra maiúscula grega ômega, Ω.

Se a célula tem uma resistência de 2 ohms e uma corrente de 20 mA está fluindo, a diferença de potencial elétrico necessária para superar a resistência é $E = (2 \, \Omega)(20 \, \text{mA}) = 0,040 \, \text{V}$.

A **polarização de concentração** ocorre quando as concentrações dos reagentes ou dos produtos na superfície do eletrodo são diferentes das respectivas concentrações no seio da solução. Para a Reação 16-1, a equação de Nernst deve ser escrita como

Os eletrodos respondem às concentrações dos reagentes e dos produtos que se encontram nas suas vizinhanças e não às concentrações no seio da solução.

$$E(\text{catodo}) = 0,339 - \frac{0,059 \, 16}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_s} \right)$$

onde $[\text{Cu}^{2+}]_s$ é a concentração na solução adjacente à *superfície do eletrodo*. Se a redução do Cu²⁺ ocorrer rapidamente, a $[\text{Cu}^{2+}]_s$ pode se tornar muito pequena porque os íons Cu²⁺ não conseguem se difundir para o eletrodo tão rapidamente quanto eles são consumidos. Quando a $[\text{Cu}^{2+}]_s$ diminui, o $E(\text{catodo})$ torna-se mais negativo.

Se a $[\text{Cu}^{2+}]_s$ fosse reduzida de 0,2 M para 2 μM, o $E(\text{catodo})$ variaria de 0,318 a 0,170 V.

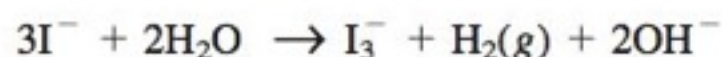
A **sobretensão**, o **potencial de queda ôhmica** e a **polarização de concentração** dificultam o **processo de eletrólise**. Eles tornam a diferença de potencial na célula mais negativa, fazendo com que seja necessário que a fonte de alimentação da Figura 16-1 forneça uma diferença de potencial elétrico maior para que a reação prossiga.

$$E = \underbrace{E(\text{catodo}) - E(\text{anodo})}_{\text{Estes termos incluem os efeitos da polarização de concentração}} - IR - \text{sobretensões} \quad (16-6)$$

A sobretensão e a polarização de concentração podem ocorrer, ao mesmo tempo, no catodo e no anodo.

EXEMPLO Efeitos do Potencial de Queda Ôhmica, da Sobretensão e da Polarização de Concentração

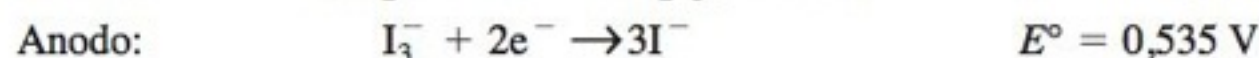
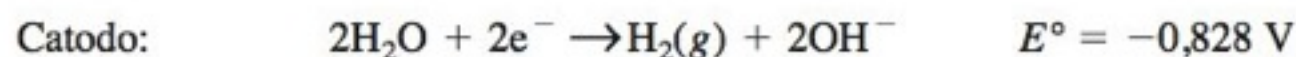
Suponhamos que desejamos eletrolisar I⁻, produzindo I₃⁻ em uma solução de KI 0,10 M contendo 3,0 × 10⁻⁵ M de I₃⁻ em pH 10,00, com *P*_{H₂} fixada em 1,00 bar.



- Determine a diferença de potencial da célula quando nenhuma corrente está fluindo.
- Suponha então que a eletrólise aumenta a $[\text{I}_3^-]_s$ para 3,0 × 10⁻⁴ M, mas que as ou-

tras concentrações permanecem inalteradas. Admita, ainda, que a resistência da célula é $2,0\ \Omega$, a corrente é $63\ \text{mA}$, a sobretensão do catodo é $0,382\ \text{V}$ e a sobretensão do anodo é $0,025\ \text{V}$. Qual a diferença de potencial necessária para que a reação ocorra?

Solução (a) O potencial do circuito aberto é $E(\text{catodo}) - E(\text{anodo})$:



$$E(\text{catodo}) = -0,828 - \frac{0,05916}{2} \log(P_{\text{H}_2}[\text{OH}^-]^2)$$

$$= -0,828 - \frac{0,05916}{2} \log[(1,00)(1,0 \times 10^{-4})^2] = -0,591\ \text{V}$$

$$E(\text{anodo}) = 0,535 - \frac{0,05916}{2} \log\left(\frac{[\text{I}^-]^3}{[\text{I}_3^-]}\right)$$

$$= 0,535 - \frac{0,05916}{2} \log\left(\frac{[0,10]^3}{[3,0 \times 10^{-5}]}\right) = 0,490\ \text{V}$$

$$E = E(\text{catodo}) - E(\text{anodo}) = -1,081\ \text{V}$$

Teríamos que aplicar $-1,081\ \text{V}$ para forçar a ocorrência da reação.

(b) Agora, o $E(\text{catodo})$ é constante, mas o $E(\text{anodo})$ varia devido ao fato de a $[\text{I}_3^-]$ ser diferente da concentração de $[\text{I}^-]$ no seio da solução.

$$E(\text{anodo}) = 0,535 - \frac{0,05916}{2} \log\left(\frac{[0,10]^3}{[3,0 \times 10^{-4}]}\right) = 0,520\ \text{V}$$

$$E = E(\text{catodo}) - E(\text{anodo}) - IR - \text{sobretensões}$$

$$= -0,591\ \text{V} - 0,520\ \text{V} - (2,0\ \Omega)(0,063\ \text{A}) - 0,382\ \text{V} - 0,025\ \text{V}$$

$$= -1,644\ \text{V}$$

Em vez de $-1,081\ \text{V}$, teremos que aplicar $-1,644\ \text{V}$ para que a reação ocorra no sentido desejado.

Teste a Você Mesmo Determine a diferença de potencial na parte (b) se $[\text{I}^-]_s = 0,01\ \text{M}$.
(Resposta: $-1,732\ \text{V}$)

Eletrólise com Potencial Controlado Usando uma Célula de Três Eletrodos

Define-se uma **espécie eletroativa** como aquela que pode ser oxidada ou reduzida em um eletrodo. Podemos ajustar o potencial do eletrodo de trabalho para determinar qual espécie eletroativa vai reagir e qual não reagirá. Eletrodos metálicos são chamados de **polarizáveis**, o que significa que os seus potenciais variam facilmente quando correntes pequenas fluem. Um eletrodo de referência, tal como o eletrodo de calomelano ou o eletrodo de $\text{Ag} | \text{AgCl}$, é considerado como **não polarizável**, pois seu potencial quase não varia, a menos que uma corrente significativa esteja fluindo. O ideal é medirmos o potencial de um eletrodo de trabalho polarizável em relação a um eletrodo de referência não polarizável. Como isso é possível, se temos uma corrente significativa no eletrodo de trabalho e uma corrente desprezível no eletrodo de referência?

A resposta a essa questão é a introdução de um terceiro eletrodo (Figura 16-3). O **eletrodo de trabalho** é aquele em que a reação de interesse ocorre. O eletrodo de calomelano, ou um outro **eletrodo de referência**, é usado para medir o potencial do eletrodo de trabalho. O **contraeletrodo** (também chamado *eletrodo auxiliar*) é o parceiro do eletrodo de trabalho que sustenta a passagem de corrente. A corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo. A corrente que flui através do eletrodo de referência é desprezível, de modo que o seu potencial não é afetado pelo potencial de queda ôhmica, pela polarização de concentração e pela sobretensão. Ele realmente mantém um potencial de referência constante. Em uma **eletrólise com potencial controlado**, a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência em uma célula de três eletrodos é controlada por um instrumento eletrônico chamado **potenciostato**.

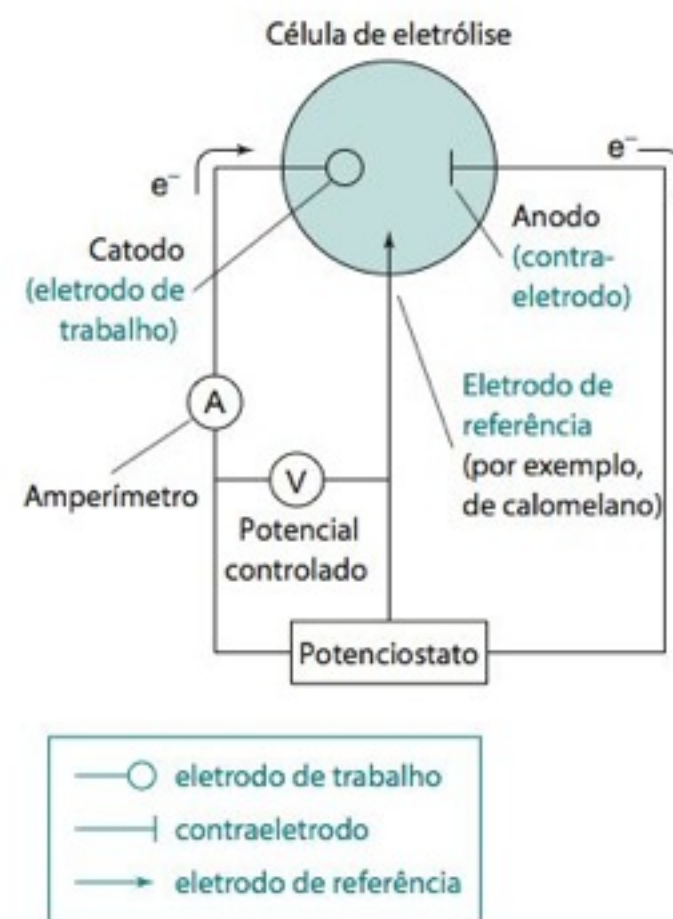


FIGURA 16-3 Circuito usado para uma eletrólise com potencial controlado com uma célula de três eletrodos.

Eletrodo de trabalho: onde ocorre a reação de interesse analítico

Contraeletrodo: o eletrodo auxiliar necessário para a corrente fluir

Eletrodo de referência: usado para medir o potencial do eletrodo de trabalho

O detector cromatográfico no início deste capítulo tem um eletrodo de trabalho de Cu , um contraeletrodo de aço inoxidável e um eletrodo de referência de $\text{Ag} | \text{AgCl}$.

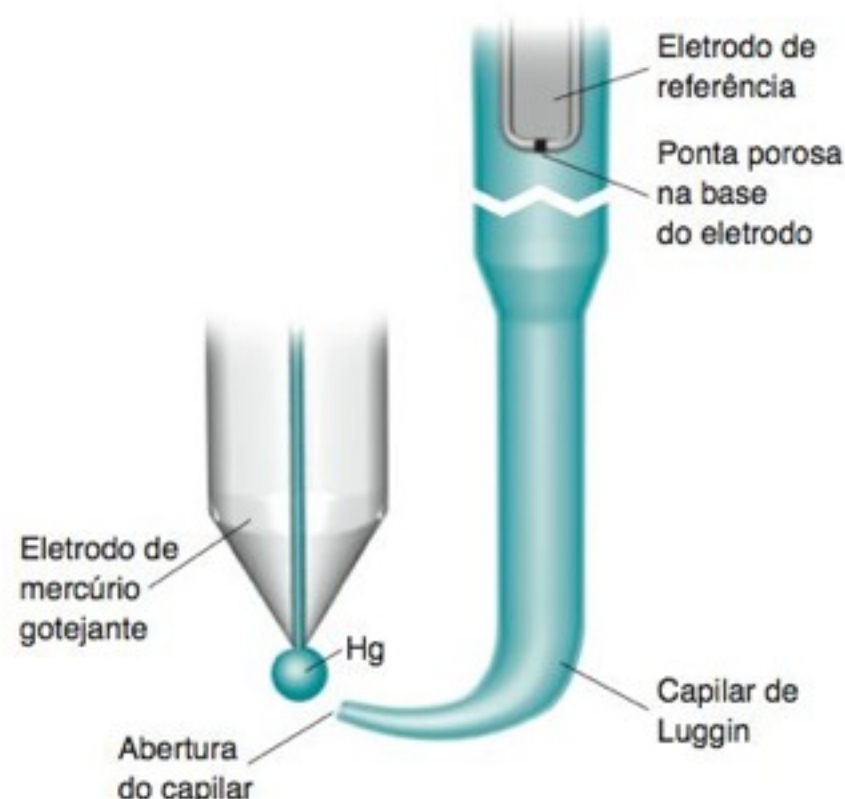


FIGURA 16-4 Emprega-se um capilar de Luggin para posicionar o eletrodo de referência o mais próximo possível do eletrodo de trabalho (nesta figura o eletrodo de trabalho é um eletrodo de mercúrio gotejante). O capilar, com uma abertura de ~0,2 mm, é preenchido com o mesmo eletrólito presente na solução do analito. O eletrodo de referência encontra-se em contato com a solução do capilar. A corrente que flui pelo capilar é desprezível, de modo que há uma queda ôhmica desprezível entre a ponta do capilar e o eletrodo de referência.

A polarização de concentração e a sobretensão podem ocorrer tanto no eletrodo de trabalho quanto no contraeletrodo. Existe também um potencial de queda ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo. Para obtermos o valor verdadeiro do potencial do eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência deve estar o mais próximo possível do eletrodo de trabalho (Figura 16-4).

16-2 Análises Eletrogravimétricas

Testes para verificar se a eletrodeposição foi completa:

- desaparecimento de cor
- deposição em uma superfície do eletrodo recém-exposta ao analito
- teste qualitativo da presença do analito em solução

Em uma **análise eletrogravimétrica**, o analito é quantitativamente depositado sobre um eletrodo por meio de uma eletrólise. O eletrodo é pesado antes e depois do processo de deposição. O aumento na massa do eletrodo nos diz qual a quantidade de analito depositada. Podemos medir Cu^{2+} em uma solução reduzindo-o a $\text{Cu}(s)$ em um catodo constituído por uma tela de platina, cuidadosamente limpa, com grande área superficial (Figura 16-5). No contraeletrodo ocorre o desprendimento de O_2 .

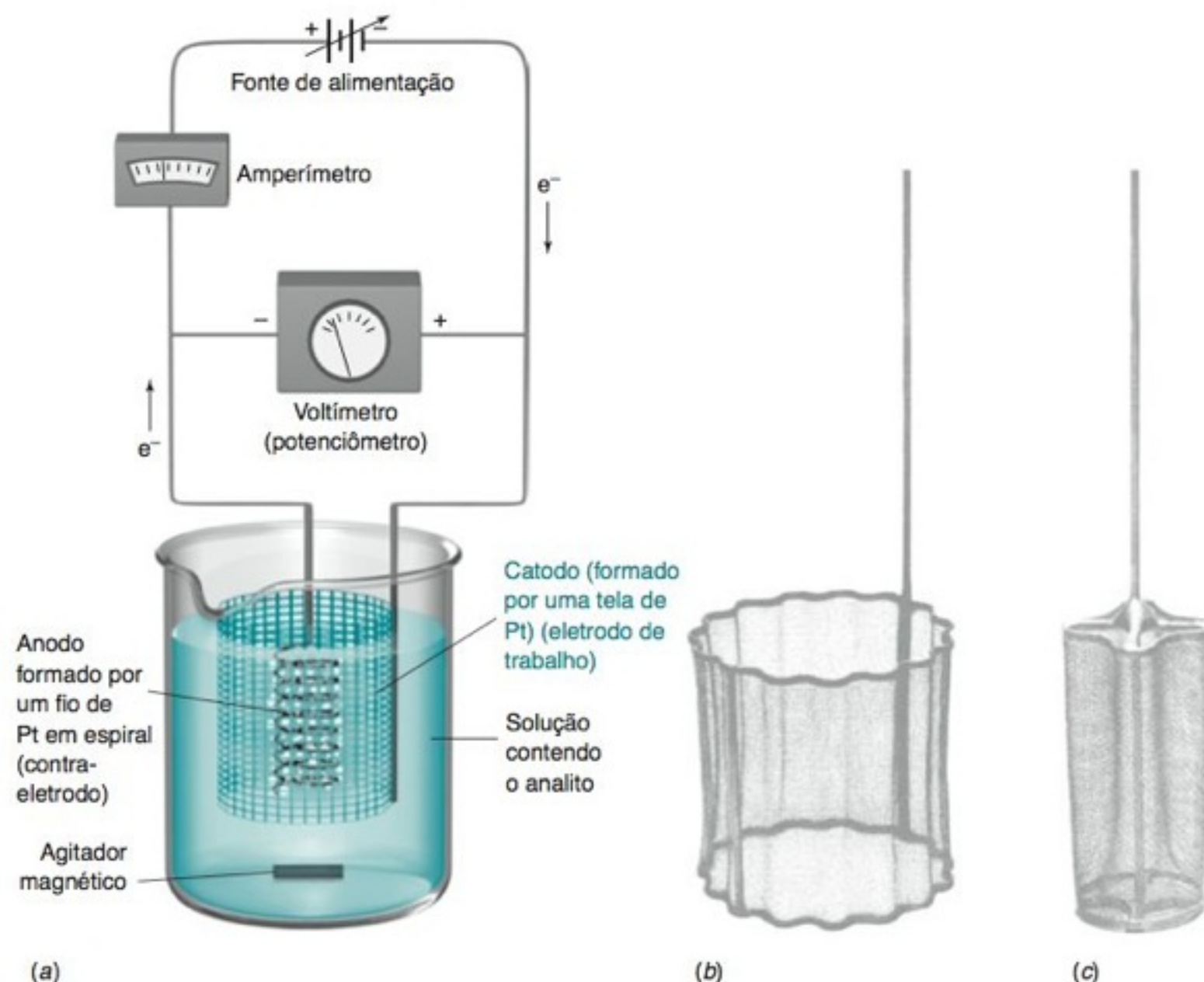


FIGURA 16-5 (a) Análise eletrogravimétrica. O analito é depositado em um eletrodo, que é uma tela de Pt grande. Se o analito tiver que ser oxidado em vez de ser reduzido, a polaridade da fonte de alimentação é invertida de modo que a deposição ainda ocorre no eletrodo grande. (b) Eletrodo externo formado por uma tela de Pt. (c) Eletrodo interno, opcional, também formado por uma tela de Pt, projetado para girar por meio de um motor, em substituição ao agitador magnético.

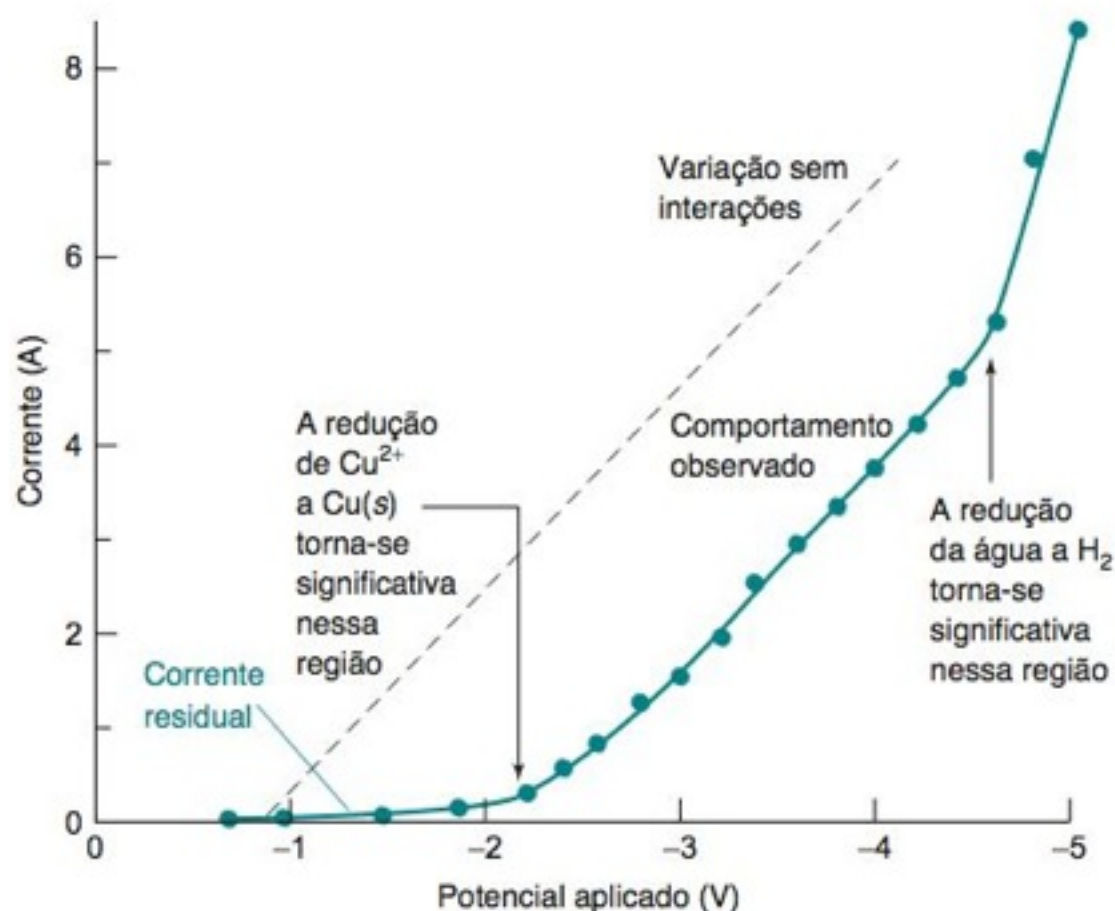


FIGURA 16-6 Relação observada entre a corrente e a diferença de potencial na eletrólise de uma solução de CuSO_4 0,2 M em HClO_4 1 M, sob N_2 , por meio da aparelhagem mostrada na Figura 16-5.

Como podemos saber quando a eletrólise terminou? Uma maneira é observarmos o desaparecimento da cor em uma solução em que uma espécie colorida, como Cu^{2+} ou Co^{2+} , é removida do meio. Outra maneira é expormos a maior parte da superfície do catodo (mas não toda) à solução durante a eletrólise. Para testarmos se a reação terminou ou não, levantamos o béquer, ou adicionamos água, de modo que existe uma nova superfície do catodo entre em contato com a solução. Após um período adicional de eletrólise (por exemplo, 15 min), observamos se essa nova superfície exposta do eletrodo tem um depósito. Se isso ocorrer, repetimos o procedimento. Caso contrário, a eletrólise terminou. Um terceiro método é remover uma pequena amostra da solução para realizar um teste qualitativo para o analito.

Na seção anterior, calculamos que deveríamos aplicar um potencial de $-0,911$ V entre os eletrodos para depositarmos $\text{Cu}(s)$ no catodo. O comportamento real da eletrólise na Figura 16-6 mostra que nada de especial acontece quando aplicamos esse potencial de $-0,911$ V. A reação começa realmente a ocorrer quando aplicamos um potencial em torno de -2 V. Em baixos valores de potencial, uma pequena *corrente residual* é observada a partir da redução no catodo, e uma mesma quantidade de oxidação no anodo. A redução pode envolver traços de O_2 dissolvido, impurezas, como, por exemplo, Fe^{3+} , ou óxidos na superfície do eletrodo.

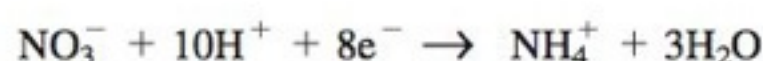
A Tabela 16-1 mostra que é necessária uma sobretensão de ~ 1 V para formação de O_2 no anodo de Pt. A sobretensão é a principal responsável por não ocorrer nada de especial na Figura 16-6 antes que -2 V sejam aplicados. Além de -2 V, a velocidade da reação (a corrente) aumenta continuamente. Em torno de $-4,6$ V, a corrente aumenta mais rapidamente com o início da redução do H_3O^+ gerando H_2 . A formação de bolhas de gás no eletrodo interfere com a deposição metálica.

A diferença de potencial entre os dois eletrodos é

$$E = E(\text{catodo}) - E(\text{anodo}) - IR - \text{sobretensões} \quad (16-6)$$

Suponhamos que o potencial aplicado seja mantido constante em $E = -2,0$ V. Quando o Cu^{2+} em solução se esgotar, a corrente diminui e tanto a queda ôhmica quanto as sobretensões diminuem em magnitude. O $E(\text{anodo})$ é razoavelmente constante devido à elevada concentração do solvente que está sendo oxidado no anodo ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$). Se o E e o $E(\text{anodo})$ são constantes, e se IR e as sobretensões diminuem em magnitude, então o $E(\text{catodo})$ torna-se mais negativo para manter a igualdade algébrica na Equação 16-6. Na Figura 16-7, o $E(\text{catodo})$ cai para $-0,4$ V, quando então o H_3O^+ é reduzido a H_2 . Quando o $E(\text{catodo})$ cai de $+0,3$ V para $-0,4$ V, outros íons, como, por exemplo, Co^{2+} , Sn^{2+} e Ni^{2+} , podem ser reduzidos. Em geral, quando o potencial aplicado é constante, o potencial no catodo desloca-se para valores mais negativos e outros solutos podem ser reduzidos.

Para evitar que o potencial do catodo se torne tão negativo a ponto de íons indesejáveis serem reduzidos, podemos adicionar à solução um **despolarizador** catódico, como, por exemplo, o NO_3^- . Um despolarizador catódico é reduzido mais facilmente do que o H_3O^+ :



Um despolarizador catódico é reduzido preferencialmente ao solvente. Para reações de oxidação, despolarizadores anódicos incluem N_2H_4 (hidrazina) e NH_2OH (hidroxilamina).

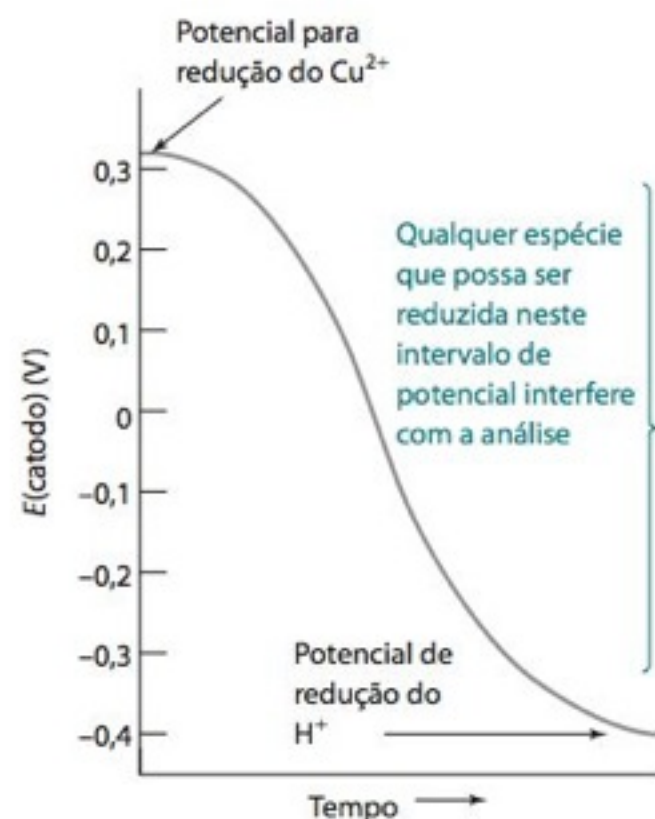
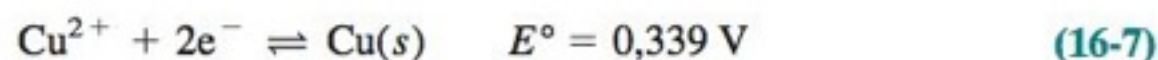


FIGURA 16-7 O valor de $E(\text{catodo})$ se torna mais negativo com o tempo, quando a eletrólise é feita em uma célula de dois eletrodos, com uma diferença de potencial constante entre os dois eletrodos.

Como outra opção, podemos usar uma célula de três eletrodos (Figura 16-3) com um potenciostato para controlar o potencial do catodo e prevenir reações secundárias indesejáveis.

EXEMPLO Eletrólise em Potencial Controlado

Qual o potencial do catodo que é necessário para reduzir 99,99% de Cu^{2+} 0,10 M para $\text{Cu}(s)$? É possível remover o Cu^{2+} sem reduzir o Sn^{2+} 0,10 M também presente na mesma solução?



Solução Se 99,99% de Cu^{2+} forem reduzidos, a concentração do Cu^{2+} restante será $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, e o potencial do catodo necessário será

$$E(\text{catodo}) = 0,339 - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{1}{1,0 \times 10^{-5}} \right) = 0,19 \text{ V}$$

$\wedge_{[\text{Cu}^{2+}]}$

O potencial do catodo necessário para reduzir o Sn^{2+} é

$$E(\text{catodo, para a redução do } \text{Sn}^{2+}) = -0,141 - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{1}{0,10} \right) = -0,17 \text{ V}$$

$\wedge_{[\text{Sn}^{2+}]}$

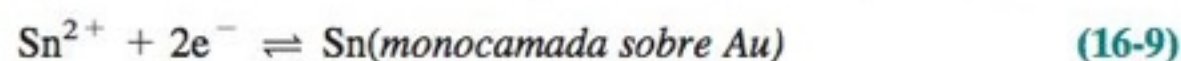
Não esperamos que o Sn^{2+} seja reduzido em um potencial do catodo mais positivo que $-0,17 \text{ V}$. Aparentemente, é possível a redução de 99,99% do Cu^{2+} sem que ocorra a redução do Sn^{2+} .

Teste a Você Mesmo Se $E(\text{catodo}) = 0,19 \text{ V}$, é possível a redução de SbO^+ em uma solução 0,10 M em pH 2 por meio da reação $\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sb}(s) + \text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 0,208 \text{ V}$? **(Resposta:** $E(\text{catodo})$ para $\text{SbO}^+ = 0,11 \text{ V}$, de modo que a reação não deve ocorrer em 0,19 V)

Deposição em Subpotencial

Quando Sn^{2+} em HCl 1 M é submetido à eletrólise em um eletrodo de trabalho de ouro, observa-se a redução em $E(\text{catodo}) = -0,18 \text{ V}$ através da técnica denominada voltametria cíclica, que veremos mais tarde neste capítulo. Com base em tudo o que vimos até agora, esperamos que potenciais mais positivos que $-0,18 \text{ V}$ não reduzam Sn^{2+} . Todavia, observa-se uma pequena corrente quando $E(\text{catodo}) = +0,12 \text{ V}$. O número de coulombs necessário em $-0,18 \text{ V}$ aumenta proporcionalmente com $[\text{Sn}^{2+}]$. O número de coulombs necessário em $+0,12 \text{ V}$ é o bastante para produzir $8,7 \times 10^{-10} \text{ mol Sn}(s)$ por centímetro quadrado da superfície do eletrodo de ouro.⁶ Em seguida, não há mais corrente que flui em $E(\text{catodo}) = +0,12 \text{ V}$.

A redução em $+0,12 \text{ V}$ é denominada **deposição em subpotencial**. Ela ocorre em um potencial não previsto para a redução do Sn^{2+} a $\text{Sn}(s)$. Ele é explicado pela reação

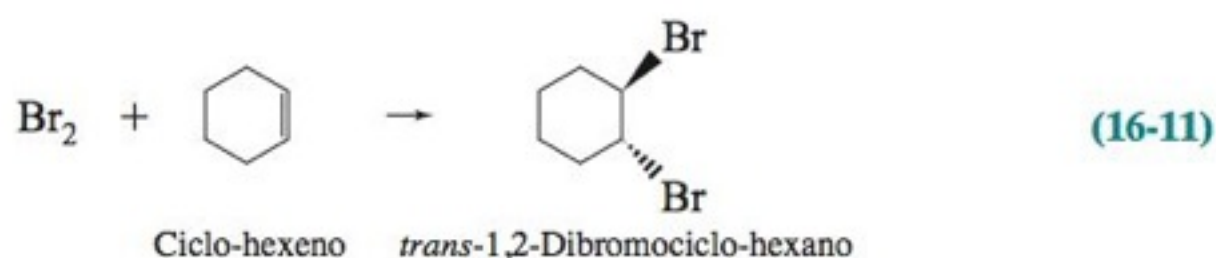


no qual o produto é uma camada monoatômica de estanho sobre o ouro. Termodinamicamente, é mais fácil depositar uma camada de átomos de estanho sobre ouro do que formar um depósito de estanho sobre um suporte do próprio metal. Por isso, o potencial para a Reação 16-9 é mais positivo do que o potencial para a Reação 16-8.

16-3 Coulometria

A **coulometria** é uma técnica de análise química que se fundamenta na medida do número de elétrons que são transferidos em uma determinada reação. Por exemplo, o ciclo-hexeno pode ser titulado com Br_2 produzido pela oxidação eletrolítica do Br^- :

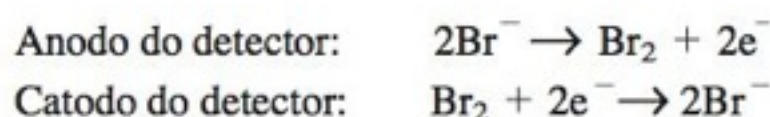
Métodos coulométricos se fundamentam na medida do número de elétrons que participam de uma reação química.



A solução inicial contém uma quantidade desconhecida de ciclo-hexeno e um grande excesso de Br^- . Quando a Reação 16-10 houver produzido uma quantidade de Br_2 suficiente para reagir com todo o ciclo-hexeno, o número de mols de elétrons liberados na Reação 16-10 é igual ao dobro do número de mols de Br_2 , e, conseqüentemente, o dobro do número de mols de ciclo-hexeno.

A reação é realizada, *mantendo-se a corrente constante*, com o arranjo experimental visto na Figura 16-8. O Br_2 , produzido no anodo de Pt à esquerda, reage com o ciclo-hexeno. Quando todo o ciclo-hexeno tiver sido consumido, a concentração de Br_2 na solução aumentará repentinamente, o que assinala o término da reação.

O aumento na concentração de Br_2 é detectado medindo-se a corrente entre os dois eletrodos, à direita da Figura 16-8, que funcionam como um detector. Um potencial de 0,25 V aplicado entre esses dois eletrodos não é suficiente para eletrolisar soluto algum, deste modo apenas uma pequena corrente $< 1 \mu\text{A}$ flui através do microamperímetro. No ponto de equivalência, o ciclo-hexeno é consumido, a $[\text{Br}_2]$ aumenta bruscamente e a corrente do detector flui em virtude das reações:



Na prática, inicialmente na ausência de ciclo-hexeno gera-se Br_2 suficiente para fornecer uma corrente no detector de $20,0 \mu\text{A}$. Quando o ciclo-hexeno é adicionado, a corrente no detector diminui para um valor muito pequeno, pois o Br_2 é consumido. O Br_2 é produzido então pelo circuito coulométrico, e o ponto final é considerado quando o detector atinge novamente $20,0 \mu\text{A}$. Como a reação é iniciada na presença de Br_2 , impurezas que podem reagir com Br_2 antes da adição do analito são eliminadas.

A corrente de eletrólise (que não deve ser confundida com a corrente no detector) para os eletrodos geradores de Br_2 pode ser controlada por um interruptor operado manualmente. Quando a corrente no detector se aproxima de $20,0 \mu\text{A}$, ligamos o interruptor por intervalos cada vez menores. Esse procedimento é análogo a uma adição de titulante gota a gota, a partir de uma bureta, quando nos aproximamos do ponto final de uma titulação. O interruptor no circuito coulométrico funciona como uma “torneira” para adição de Br_2 à reação. Os instrumentos modernos automatizam inteiramente esse procedimento.

Tanto o Br_2 quanto o Br^- têm que estar presentes para que as duas meias-reações (nos dois eletrodos) no detector ocorram. Antes do ponto de equivalência existe Br_2 , mas praticamente não há Br_2 .

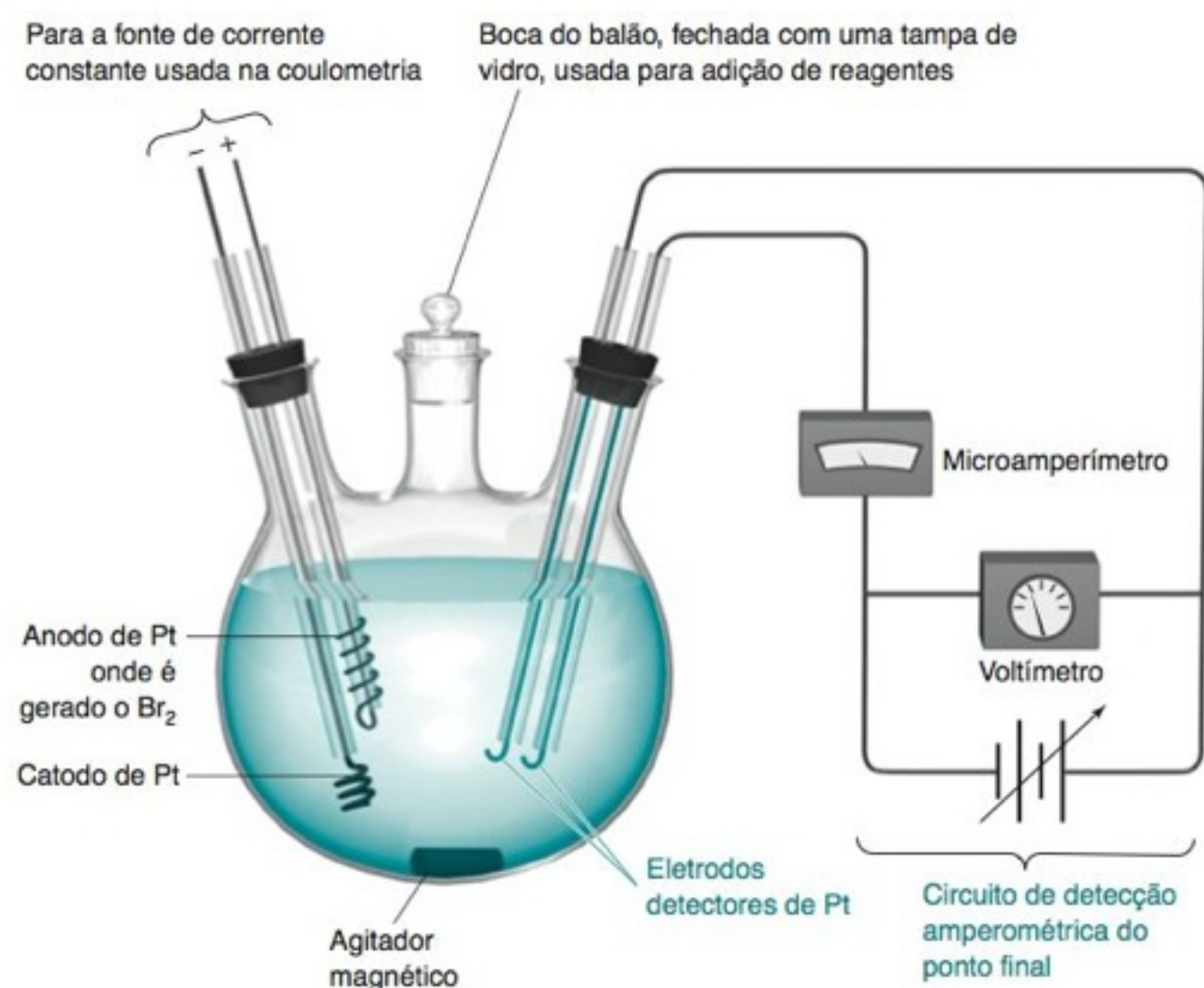


FIGURA 16-8 Montagem experimental para titulação coulométrica do ciclo-hexeno com Br_2 . A solução contém ciclo-hexeno, solução de KBr 0,15 M, e acetato mercúrico 3 mM em uma mistura de solventes contendo ácido acético, metanol e água. O acetato mercúrico catalisa a adição de Br_2 à olefina. [Adaptado de D. H. Evans, "Coulometric Titration of Cyclohexene with Bromine", *J. Chem. Ed.* **1968**, 45, 88.]

EXEMPLO Titulação Coulométrica

Um volume de 2,000 mL de uma solução contendo 0,611 3 mg de ciclo-hexeno/mL é titulado como na Figura 16-8. Com uma corrente constante de 4,825 mA, quanto tempo é necessário para completarmos a titulação?

Solução A quantidade de ciclo-hexeno é

$$\frac{(2,000 \text{ mL})(0,611 3 \text{ mg/mL})}{(82,146 \text{ mg/mmol})} = 0,014 88 \text{ mmol}$$

Nas Reações 16-10 e 16-11, cada mol de ciclo-hexeno reage com 1 mol de Br_2 , que por sua vez requer 2 mols de elétrons. Para que 0,014 88 mmol de ciclo-hexeno reajam, deverão fluir 0,029 76 mmol de elétrons. Da Equação 16-3, podemos escrever

$$\begin{aligned} \text{Número de mols de } e^- &= \frac{I \cdot t}{F} \Rightarrow t = \frac{(\text{número de mols de } e^-)F}{I} \\ t &= \frac{(0,029 76 \times 10^{-3} \text{ mol})(96 485 \text{ C/mol})}{(4,825 \times 10^{-3} \text{ C/s})} = 595,1 \text{ s} \end{aligned}$$

Serão necessários praticamente 10 min para completar a reação.

Teste a Você Mesmo Qual o tempo necessário para titular 1,000 mg de ciclo-hexeno em 4,000 mA? (**Resposta:** 587,3 s)

Vantagens da coulometria:

- precisão
- sensibilidade
- geração de reagentes instáveis *in situ* (no próprio meio reacional em que serão consumidos)

A expressão latina *in situ* significa "no local". O reagente é imediatamente usado uma vez que foi gerado.

Coulômetros comerciais estabelecem um controle de fluxo de elétrons com uma exatidão de ~0,1 %. Com extremo cuidado, o valor da constante de Faraday foi determinado por coulometria, com uma exatidão de algumas partes por milhão.⁷ Coulômetros totalmente automáticos produzem, normalmente, H^+ , OH^- , Ag^+ e I_2 para titular diferentes analitos, incluindo CO_2 , sulfitos em alimentos e sulfetos em águas residuais.⁸ Reagentes instáveis, tais como Ag^{2+} , Cu^+ , Mn^{3+} e Ti^{3+} , podem ser utilizados *in situ*, ou seja, no mesmo recipiente em que foram produzidos.

Na Figura 16-8, a espécie reativa (Br_2) é produzida no anodo. Os produtos do catodo (H_2 a partir do solvente e Hg a partir do catalisador) não interferem na reação entre o Br_2 e o ciclo-hexeno. Em alguns casos, no entanto, o H_2 ou o Hg pode reagir com o analito. Portanto, é aconselhável a separação entre o contraeletrodo e o analito usando-se a célula da Figura 16-9. O H_2 gasoso borbulha fora da câmara do catodo de forma inócua sem se misturar com o seio da solução.

Tipos de Coulometria

Na coulometria usa-se uma *corrente constante* ou um *potencial controlado*. Os métodos de corrente constante, como o do exemplo anterior do Br_2 /ciclo-hexeno, são chamados de **titulações coulométricas**. Se conhecemos a corrente e o tempo de reação, sabemos quantos coulombs passaram a partir da Equação 16-2: $q = I \cdot t$.

A coulometria com potencial controlado em uma célula de três eletrodos é mais seletiva que a coulometria de corrente constante. Como o potencial do eletrodo de trabalho é constante, a corrente diminui exponencialmente à medida que a concentração do analito diminui. O valor da carga elétrica é medido pela integração da corrente durante o tempo de reação:

$$q = \int_0^t I dt \quad (16-12)$$

Na coulometria com potencial controlado a corrente decai exponencialmente. Entretanto, podemos nos aproximar do ponto de equivalência permitindo que a corrente decaia a um valor que foi fixado arbitrariamente. Por exemplo, a corrente (*acima* da corrente residual) será idealmente 0,1 % do seu valor inicial quando 99,9 % do analito tiver sido consumido.

O número de coulombs é igual à área sob a curva em um gráfico de corrente contra tempo. O Problema 16-21 ilustra um exemplo.

Amperometria: A corrente elétrica é proporcional à concentração do analito.

Coulometria: O número total de elétrons usados em uma reação nos informa a quantidade de analito presente.

16-4 Amperometria

Na **amperometria**, medimos a corrente elétrica entre um par de eletrodos que participam da reação de eletrólise. Um dos reagentes é o analito e a corrente medida é proporcional à sua concentração. A medida de O_2 dissolvido com o **eletrodo de Clark**, no Boxe 16-1, se fundamenta na amperometria. Uma espécie de sensor diferente – o “nariz eletrônico” – é descrito no Boxe 16-2.



FIGURA 16-9 Célula onde o contraeletrodo está isolado do analito. Os íons fluem através dos poros do disco de vidro sinterizado. O nível do líquido no compartimento do contraeletrodo deve ser maior que o do líquido no restante da célula. Essa diferença de nível deve existir para que a solução do analito não flua para dentro do compartimento do contraeletrodo.

Os **biossensores**^{12,13} empregam componentes biológicos, como, por exemplo, *enzimas*, *anticorpos*, ou DNA, de modo a obter respostas altamente seletivas a um determinado analito. Os biossensores que geram sinais ópticos ou elétricos são os mais comuns. Exemplos de biossensores amperométricos são aqueles que determinam perclorato em água subterrânea,¹⁴ trifosfato de adenosina (ATP) em tecido biológico,¹⁵ genes em quantidades da ordem de atômolar¹⁶ e anticorpos em concentrações femtomolares.¹⁷ Descreveremos em seguida os monitores de glicose no sangue, que são, de longe, os biossensores mais utilizados.

Monitor de Glicose no Sangue

O diabetes afeta cerca de 5% da população mundial. Pessoas diabéticas precisam, frequentemente, monitorar o nível de açúcar (glicose) no sangue várias vezes ao dia, de modo a controlar a doença através de uma dieta apropriada ou por meio de injeções de insulina. A Figura 16-10 mostra um monitor portátil de glicose que utiliza uma fita de teste descartável e no qual existem dois eletrodos de trabalho de carbono e um eletrodo de referência de

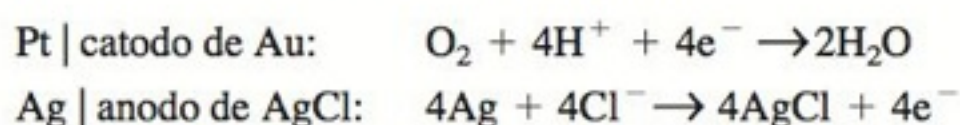
Enzima: Uma proteína que catalisa uma reação bioquímica. A enzima aumenta a velocidade da reação em várias ordens de grandeza.

Anticorpo: Uma proteína que se liga a uma molécula-alvo específica chamada de *antígeno*. Os anticorpos se ligam a células estranhas a um organismo a fim de iniciar o processo de destruição delas, ou então identificam-nas para possibilitar o ataque de células do sistema imunológico.

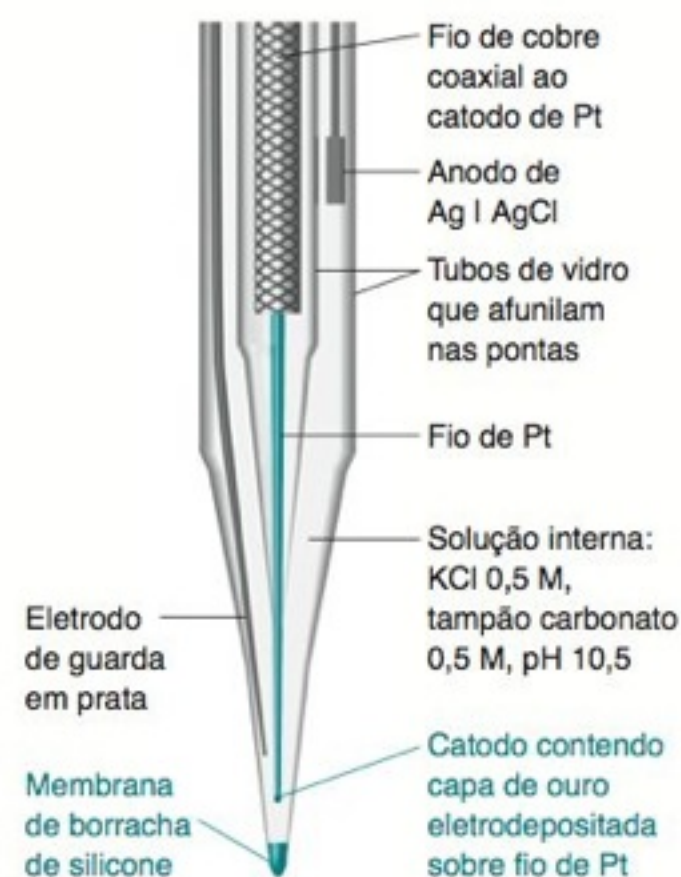
BOXE 16-1 Eletrodo de Clark para Oxigênio

O eletrodo de Clark para oxigênio⁹ é amplamente utilizado em medicina e biologia para determinação do oxigênio dissolvido por amperometria. Leland Clark, que inventou o eletrodo de oxigênio, também desenvolveu o monitor de glicose e o coração-pulmão artificial.

Na figura ao lado, o corpo de vidro do microeletrodo termina em uma ponta fina com uma abertura de 5 µm na base. Na parte interna dessa abertura encontra-se um plugue de borracha de silicone, que é permeável ao O₂, de comprimento entre 10 e 40 µm. O oxigênio difunde-se no eletrodo através da borracha, e é reduzido na extremidade de um fio de Pt recoberto com Au, o qual é mantido em uma diferença de potencial de -0,75 V em relação ao eletrodo de referência Ag | AgCl:



O eletrodo de Clark é calibrado com soluções com concentrações conhecidas de O₂. Constrói-se um gráfico de corrente *versus* [O₂]. O eletrodo também contém um *eletrodo de guarda* em prata que se estende ao longo de quase todo o eletrodo até a parte fina. O eletrodo de guarda é mantido em um potencial negativo de modo que qualquer O₂ proveniente do topo do eletrodo é reduzido, não interferindo na determinação do O₂ que difunde através da membrana de silicone na ponta fina. Eletrodos semelhantes foram desenvolvidos para a detecção de NO, H₂S e CO.¹⁰

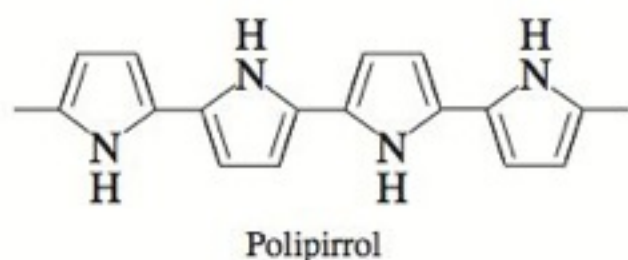


Microeletrodo de oxigênio de Clark usado para determinação de O₂ dissolvido em pequenos volumes. A ponta do catodo é recoberta com ouro, que é menos suscetível a recobrimento por adsorção de espécies da solução-teste do que a platina. [Adaptado de N. P. Revsbech, "An Oxygen Microsensor with a Guard Column", *Limnol. Oceanogr.* **1989**, 34, 474.]

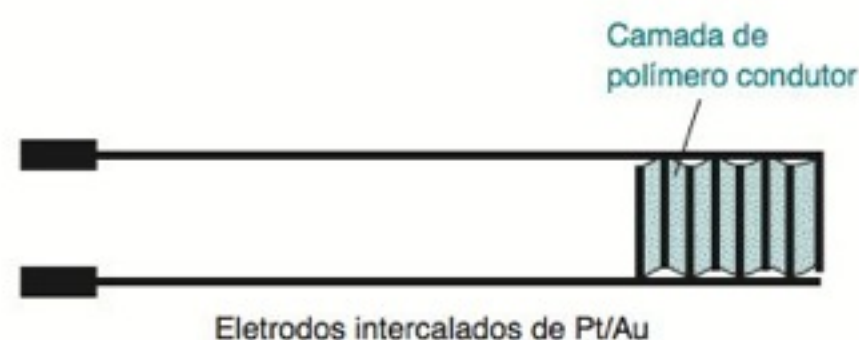
BOXE 16-2 O que É um “Nariz Eletrônico”?

Antigamente, os químicos se orgulhavam de sua capacidade de identificar substâncias pelo olfato. Hoje, sabemos que substâncias desconhecidas *definitivamente* não devem ser identificadas por seus odores, pois muitas delas emitem vapores tóxicos. Recentemente, os químicos têm desenvolvido “narizes eletrônicos”, os quais reconhecem odores que permitem verificar se alimentos como carnes estão frescos, se as frutas não estão estragadas por dentro, e para detectar adulterações em produtos alimentícios.¹¹

Uma maneira de reconhecer a presença de substâncias voláteis é recobrir um conjunto de pequenos eletrodos intercalados com um polímero condutor elétrico, como os derivados do polipirrol.



Quando moléculas gasosas que são responsáveis pelos odores são absorvidas pelo polímero, a condutividade elétrica do polímero varia. Gases diferentes afetam a condutividade de maneira diferente. Outros sensores semelhantes incluem polímeros modificados pela adição de partículas de prata metálica ou de grafita. Quando o polímero absorve moléculas pequenas, ele se expande e a condutividade elétrica diminui.



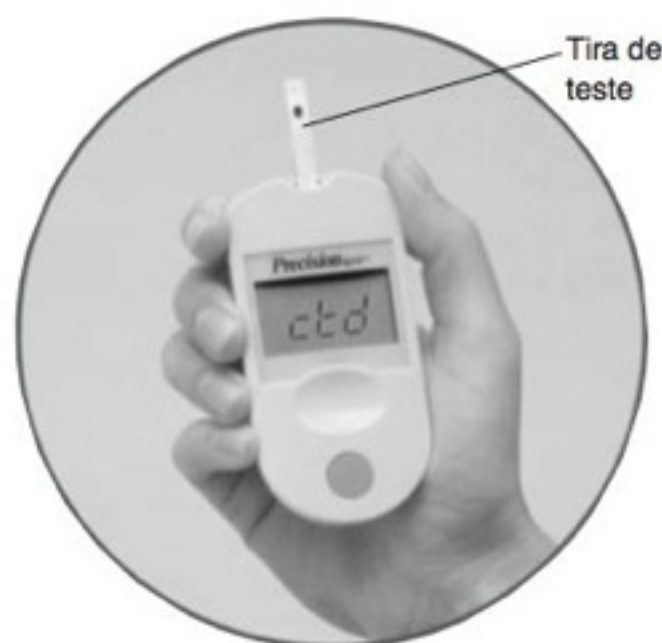
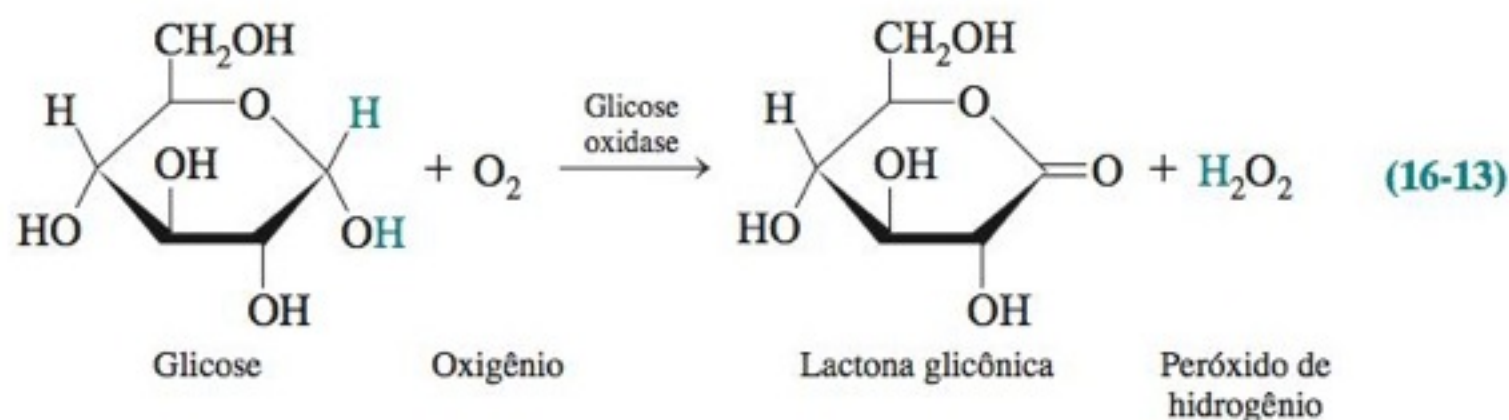
Eletrodos colocados em posições alternadas e recobertos com um polímero condutor funcionam como um nariz eletrônico. A condutividade elétrica do polímero se modifica quando ele absorve moléculas responsáveis pelo odor. O espaçamento entre cada par de eletrodos é de ~0,25 mm.

Um sensor “olfativo” comercial possui 32 conjuntos de microeletrodos, cada um deles revestido com um polímero diferente. O sensor apresenta então 32 perfis diferentes de variação de condutividade elétrica, quando exposto a um determinado tipo de vapor. Essas 32 variações de sinal representam uma verdadeira “impressão digital” do vapor presente. Um nariz eletrônico precisa ser “treinado” de modo a reconhecer diferentes odores através de suas impressões digitais características, representadas pela condutividade elétrica. Algoritmos de padrão de reconhecimento são usados para esse propósito. Outros tipos de nariz eletrônico são baseados nas variações da absorção de luz por polímeros depositados na ponta de fibras ópticas e nas variações dos transistores de efeito de campo (Seção 14-8).

Ag | AgCl. Uma pequena quantidade de sangue, cerca de 4 µL, colocada na abertura circular vista à direita na Figura 16-10 umedece, por difusão, através de uma fina tela *hidrofílica* (“com afinidade pela água”), a superfície de todos os três eletrodos. A medida é feita 20 segundos depois que líquido alcança o eletrodo de referência.

O eletrodo de trabalho 1 é recoberto com a enzima *glicose oxidase* e um *mediador*, que será descrito adiante. A enzima catalisa a reação da glicose com o O₂:

Reação que se passa no revestimento do eletrodo de trabalho 1:



(a)

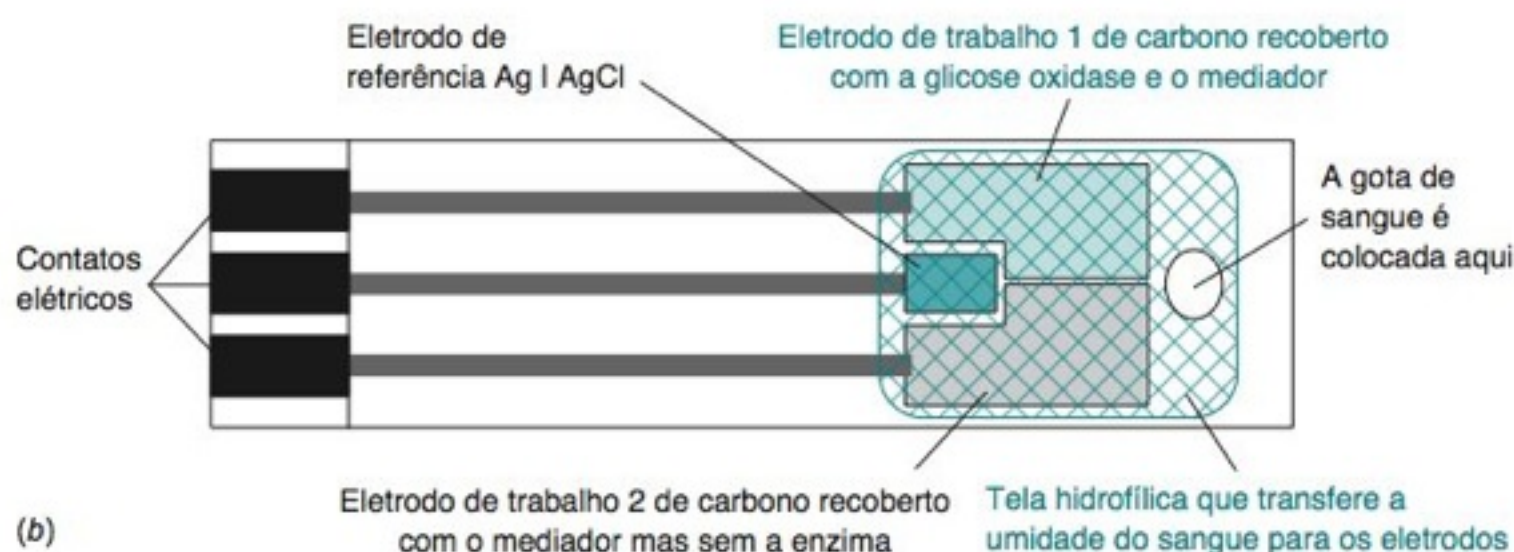
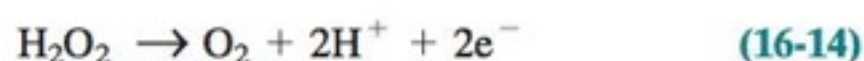


FIGURA 16-10 (a) Monitor pessoal de glicose usado por pessoas diabéticas para determinar o nível de glicose no sangue. (b) Detalhes da fita de teste descartável na qual se coloca uma gota de sangue a analisar. [Cortesia de Abbott Laboratories MediSense Products, Bedford, MA.]

Na ausência da enzima, a oxidação da glicose é desprezível.

Os primeiros sensores de glicose mediam o H_2O_2 a partir da Reação 16-13 pela oxidação em um único eletrodo de trabalho, que era mantido em +0,6 V em relação ao eletrodo de Ag | AgCl:

Reação no eletrodo de trabalho 1:

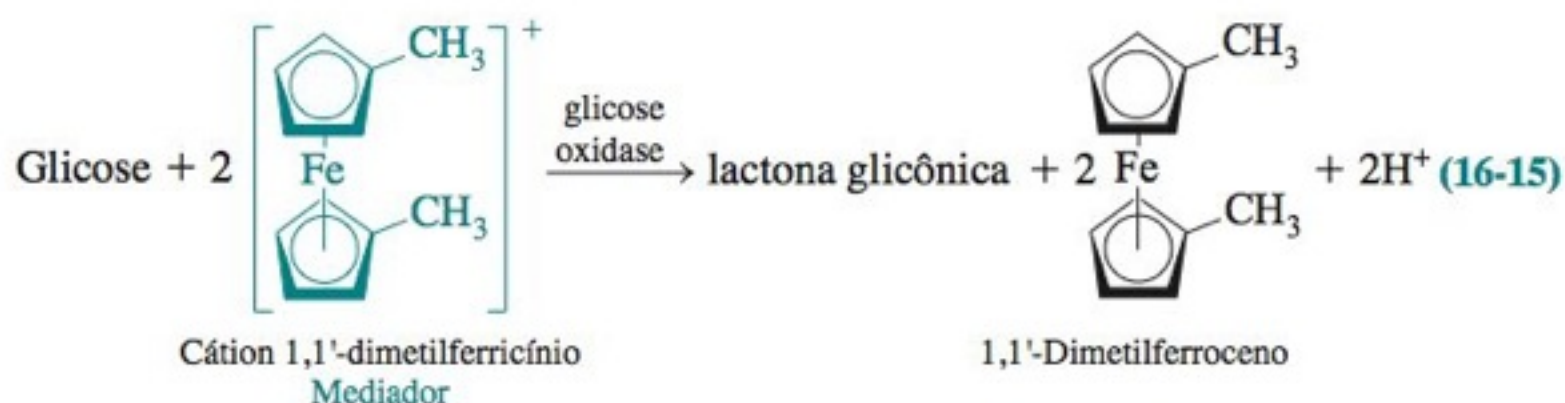


A corrente é proporcional à concentração de H_2O_2 , que por sua vez é proporcional à concentração de glicose no sangue (Figura 16-11).

Um problema com os primeiros medidores de glicose era que suas respostas dependiam da concentração de O_2 na camada enzimática, pois o O_2 participa da Reação 16-13. Se a concentração de O_2 for baixa, o instrumento responde como se a concentração de glicose na amostra, independentemente de seu valor, fosse baixa.

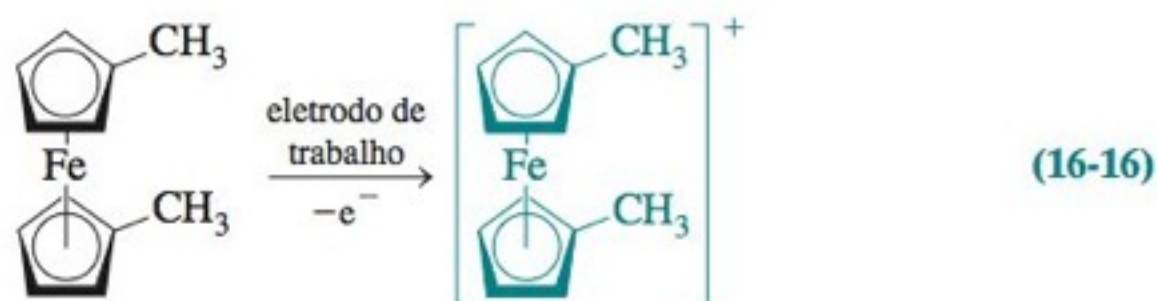
Uma maneira adequada de reduzir a dependência em relação à concentração de O_2 consiste em incorporar na camada enzimática uma espécie que substitui o O_2 na Reação 16-13. A substância que transporta elétrons entre o analito (neste caso, glicose) e o eletrodo é conhecida como **mediador**.

Reação que se passa no revestimento do eletrodo de trabalho 1:



O mediador consumido na Reação 16-15 é então regenerado no eletrodo de trabalho:

Reação no eletrodo de trabalho 1:



A corrente no eletrodo de trabalho é proporcional à concentração de ferroceno, que, por sua vez, é proporcional à concentração de glicose no sangue.

Um problema com os medidores de glicose é que outras substâncias presentes no sangue, como o ácido ascórbico (vitamina C), o ácido úrico e o medicamento acetaminofeno (Tylenol), podem ser oxidadas no mesmo potencial necessário para oxidar o mediador na Reação 16-16. Para eliminar esse tipo de interferência, a tira de teste da Figura 16-10 tem um segundo eletrodo indicador recoberto com o mediador, *mas não com a glicose oxidase*. As espécies interferentes que são reduzidas no eletrodo 1 também são reduzidas no eletrodo 2. A corrente que corresponde à presença de glicose é a corrente no eletrodo 1 *menos* a corrente no eletrodo 2 (ambas as correntes medidas em relação ao mesmo eletrodo de referência). Podemos agora entender por que a tira de teste tem dois eletrodos de trabalho.

Um desafio é a fabricação de sensores de glicose de tal maneira reprodutíveis que não necessitem de calibração. Nesse caso, o usuário colocaria uma gota de sangue na tira de teste e obteria de imediato um resultado sem primeiro construir uma curva de calibração a partir de concentrações conhecidas de glicose no sangue. Atualmente, cada lote de tiras de teste possui alta reprodutibilidade e é calibrado na fábrica.

“Instalação Elétrica” de Enzimas e Mediadores para o Monitor de Glicose no Sangue

A demanda por monitores de glicose fornece um estímulo econômico para a realização de pesquisas que permitam o aumento do desempenho dos monitores pessoais de glicose.¹⁹ Vale notar que esses avanços incluem: (1) o monitoramento da reação por coulometria em vez de amperometria; (2) o emprego de diferentes enzimas para catalisar a oxidação da glicose; (3) uma “instalação elétrica” para aumentar a velocidade de reação e evitar que os reagentes se difundam para longe do eletrodo de trabalho.

Um **mediador** transporta elétrons entre o analito e o eletrodo de trabalho. O mediador não participa da reação global.

O ferroceno tem em sua estrutura dois anéis de cinco membros planos, semelhantes ao benzeno. Cada anel apresenta uma carga formal negativa; portanto, o Fe, localizado entre os dois anéis, encontra-se no estado de oxidação +2. O ferroceno é considerado como um *complexo sanduíche*.

O mediador diminui o valor do potencial necessário para o funcionamento do eletrodo de trabalho, em relação ao eletrodo de Ag | AgCl, de 0,6 V para 0,2 V, melhorando assim a estabilidade do sensor e eliminando interferências de outras espécies presentes no sangue.

Um sensor modificado mede a glicose em uma concentração 2 fM em um volume de 30 μL , contendo apenas 36 000 moléculas de glicose.¹⁸

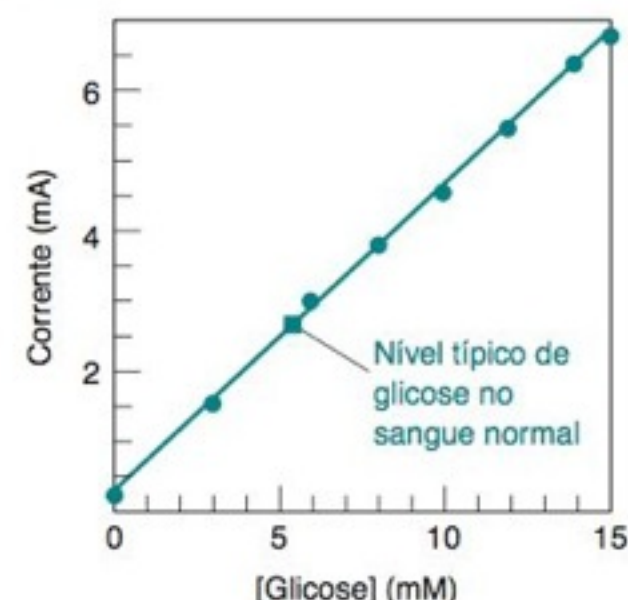
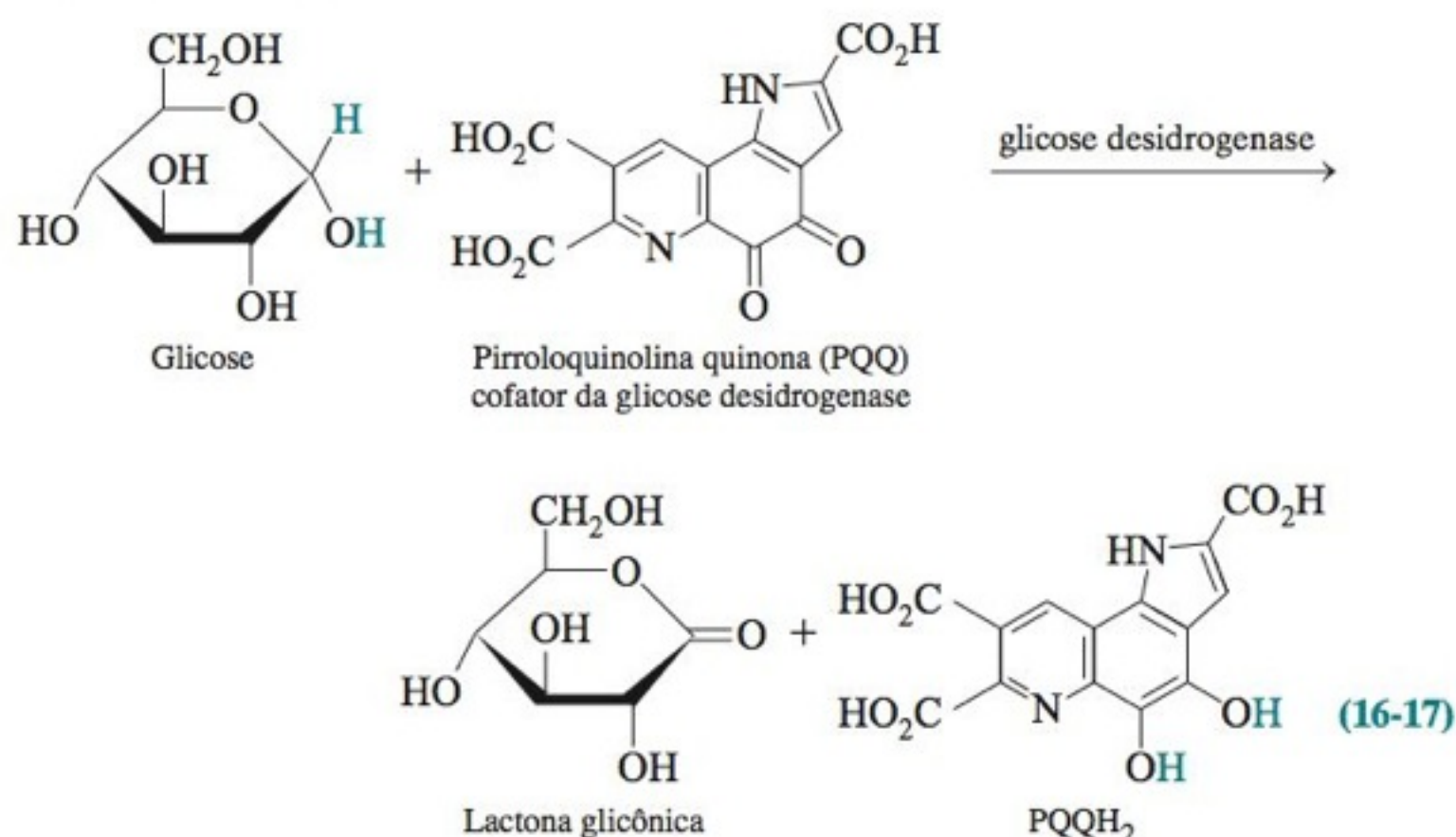


FIGURA 16-11 Resposta de um eletrodo amperométrico para glicose com uma concentração de O_2 dissolvido correspondente a uma pressão de oxigênio de 0,027 bar, valor 20% menor que uma concentração típica de O_2 em um tecido subcutâneo. [Dados de S.-K. Jung e G. W. Wilson, “Polymeric Mercaptosilane-Modified Platinum Electrodes for Elimination of Interferents in Glucose Biosensors”, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 591.]

Um **cofator** é uma pequena molécula não proteica que se liga a uma enzima, sendo necessário para a atividade dessa enzima.

Na **amperometria**, determina-se a corrente que flui durante a oxidação da glicose. Na **coulometria**, conta-se o número de elétrons necessários para oxidar a glicose em uma amostra de sangue. A **amperometria** mede a *velocidade de oxidação*, enquanto a **coulometria** determina o *número de moléculas que foram oxidadas*. A velocidade de reação e, consequentemente, a corrente, depende da temperatura, mas a carga total transferida durante a oxidação independe da temperatura. Desse modo, a medida coulométrica independe da temperatura. A carga total transferida também não sofre influência da atividade da enzima (quão rapidamente ela trabalha) e da mobilidade do mediador, e ambas afetam a corrente. A corrente também é afetada pelo esgotamento da glicose durante a determinação. Na coulometria, a meta é consumir toda a glicose.

A substituição da enzima glicose oxidase pela glicose desidrogenase elimina o O_2 como reagente. Um **cofator** denominado PQQ, o qual se liga à glicose desidrogenase, recebe $2H^+ + 2e^-$ durante a oxidação.



Ao contrário da Reação 16-13, o O_2 não participa da Reação 16-17. Assim, não existe dependência da resposta ao O_2 dissolvido.

Em um polímero em gel em uma “instalação elétrica” na superfície de um eletrodo de carbono (Figura 16-12), a enzima e um mediador de ósmio são ligados a um esqueleto polimérico. O produto PQQH₂ da Reação 16-17 é oxidado de volta a PQQ + $2H^+$ por um íon Os^{3+} próximo. O íon Os^{3+} é reduzido a Os^{2+} no processo. O íon Os^{2+} pode trocar um elétron com um outro íon Os^{3+} . Os elétrons são rapidamente transportados do Os ao Os até que eles cheguem ao eletrodo de carbono. Nesse momento, os elétrons fluem através do circuito para o contraeletrodo de $Ag | AgCl$, onde o $AgCl$ é reduzido a $Ag + Cl^-$.

A “instalação elétrica” da enzima e dos mediadores de ósmio aumenta a corrente por um fator de 10 a 100 em comparação com uma camada de enzima/mediador depositada sobre um eletrodo. A elevação da corrente produz um sinal maior e uma medida mais rápida. A ligação covalente entre o ósmio e o polímero evita que o mediador se difunda na direção do contraeletrodo, onde poderia reagir e criar uma grande corrente de fundo (*background*). Os ligantes para o ósmio são escolhidos de modo que se aplique a corrente mais suave possível ($+0,1\text{ V versus } Ag | AgCl$) ao eletrodo para oxidar a glicose. Nesse potencial, os interferentes oxidáveis usuais produzem pequenos erros aceitáveis na determinação da glicose.

As tiras de teste mais recentes de monitores de glicose necessitam apenas de $0,3\text{ }\mu\text{L}$ de sangue para uma determinação, o que reduz significativamente a dor que muitas pessoas sentem quando precisam determinar a glicose diversas vezes ao dia. A glicose contida no volume amostrado é oxidada em cerca de 1 min, e a corrente é medida em função do tempo. A integração da corrente contra o tempo (Equação 16-12) fornece a carga total necessária para oxidar a glicose.

Eletrodo de Disco Rotatório

Uma molécula pode atingir a superfície de um eletrodo de três maneiras diferentes: (1) *difusão* através de um gradiente de concentração; (2) *convecção*, que é o movimento no seio do líquido devido a um processo físico como a agitação ou a ebulição; e (3) *migração*, que é a atração ou repulsão de um íon provocada por uma superfície eletricamente carregada. Um eletrodo de trabalho muito usado em amperometria é o **eletrodo de disco rotatório**, no qual a convecção e a difusão controlam o fluxo de analito em direção ao eletrodo.²⁰

Três maneiras diferentes para que um analito alcance a superfície de um eletrodo:

- difusão
- convecção
- migração

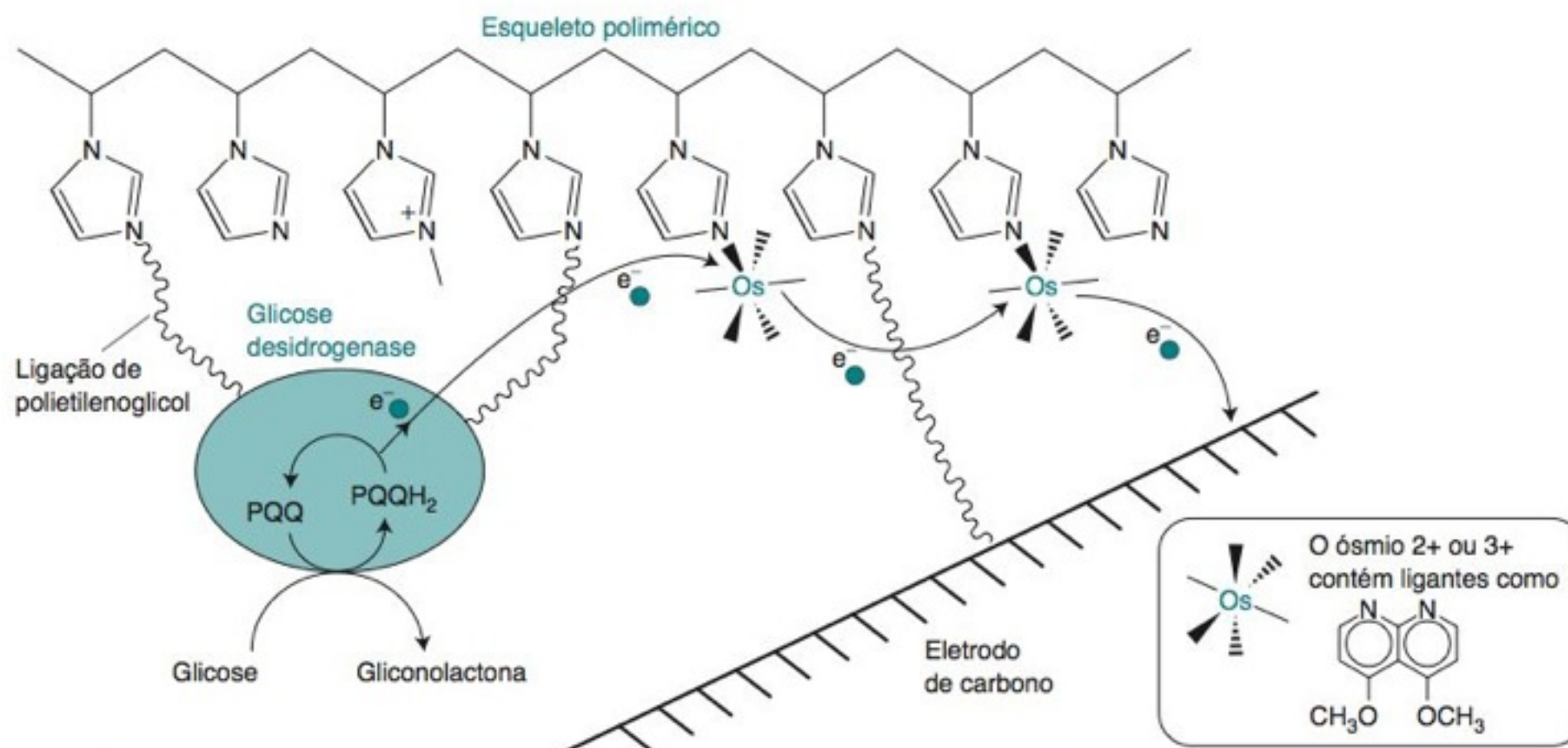


FIGURA 16-12 “Instalação elétrica” da glicose desidrogenase. A enzima catalisa a oxidação da glicose, reduzindo PQQ a PQQH₂. PQQH₂ é oxidado de volta a PQQ + 2H⁺ pelo íon Os³⁺. Os elétrons se movem através de sucessivos átomos de ósmio até que cheguem ao anodo de carbono. Todos os membros da cadeia redox estão ligados a um esqueleto polimérico.

Quando o eletrodo na Figura 16-13a gira a ~1 000 rotações por minuto, forma-se um vórtice que traz muito rapidamente, por meio da convecção, o analito para perto da superfície do eletrodo. Se o potencial elétrico aplicado no eletrodo for suficientemente grande, o analito reagirá rapidamente, diminuindo o valor de sua concentração na superfície do eletrodo a praticamente zero. O gradiente de concentração do analito resultante é apresentado de maneira esquemática na Figura 16-13b. O analito deve atravessar uma distância final curta (~10-100 μm) somente por difusão.

A velocidade com que o analito se difunde do seio da solução em direção à superfície do eletrodo é proporcional à diferença de concentração entre as duas regiões:

$$\text{Corrente} \propto \text{velocidade de difusão} \propto [C]_0 - [C]_s$$

(16-18)

O símbolo \propto significa “proporcional a”.

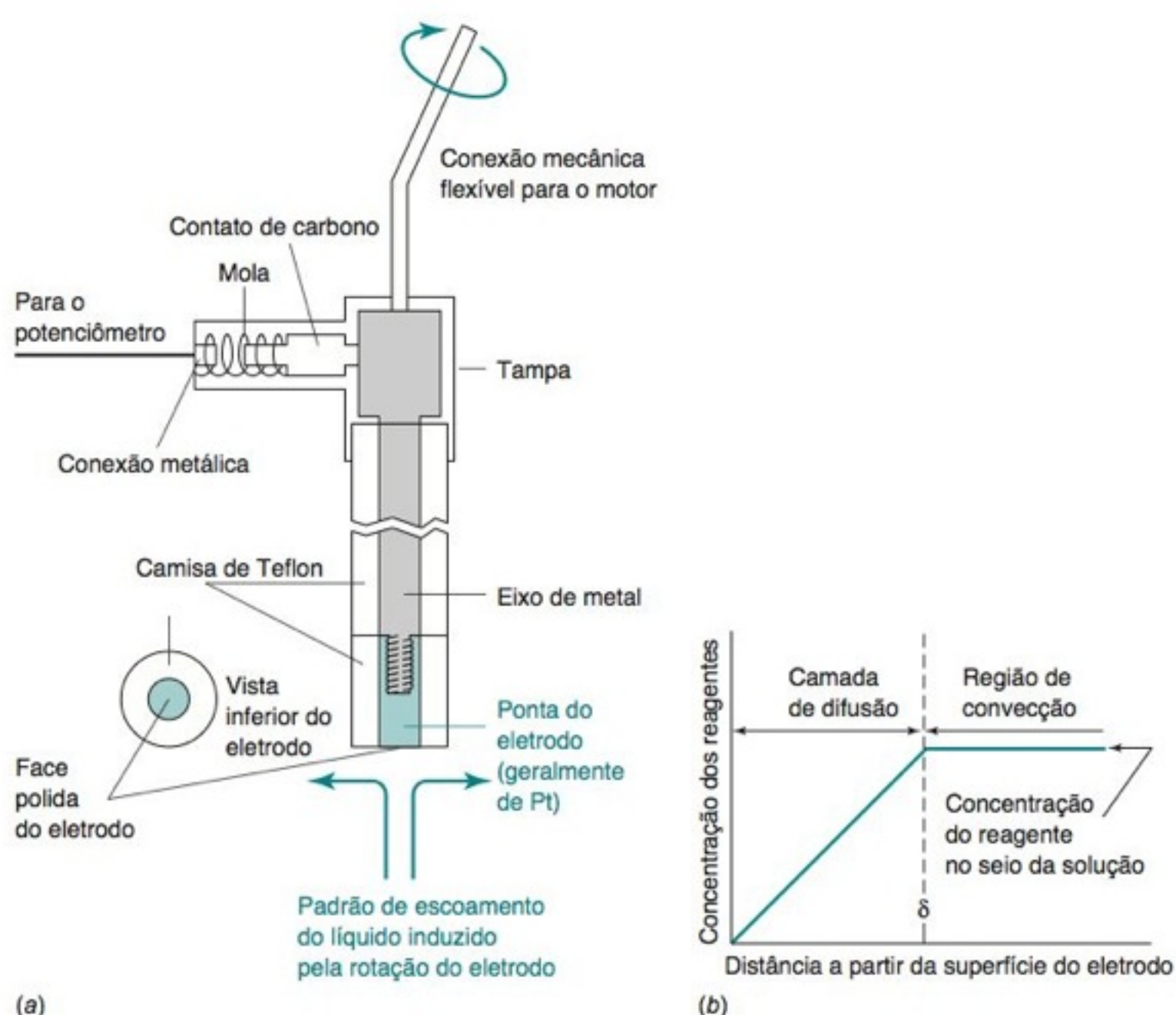


FIGURA 16-13 (a) Eletrodo de disco rotatório. Apenas a superfície polida inferior do eletrodo, com um diâmetro típico de 5 mm, entra em contato com a solução. (b) Diagrama esquemático do perfil de concentração do analito próximo à superfície de um eletrodo de disco rotatório quando o potencial aplicado ao eletrodo é suficientemente grande de modo a reduzir o valor da concentração do analito na superfície do eletrodo a 0.

onde $[C]_0$ é a concentração de analito no seio da solução e $[C]_s$ é a concentração na superfície do eletrodo. Em um potencial elétrico suficientemente grande, a velocidade de reação no eletrodo é tão grande que $[C]_s \ll [C]_0$ e a Equação 16-18 se reduz a

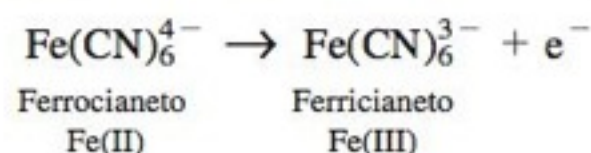
$$\text{Corrente-limite} = \text{corrente de difusão} \propto [C]_0 \quad (16-19)$$

A corrente-limite também é chamada de **corrente de difusão**, pois seu valor depende da velocidade com que o analito se difunde em direção ao eletrodo. A proporcionalidade entre a corrente de difusão e a concentração de analito, no seio da solução, fundamenta toda a análise quantitativa por amperometria e também por voltametria, técnica que será vista na próxima seção.

Quanto maior for a rotação de um eletrodo de disco rotatório, mais fina será a espessura da camada de difusão na Figura 16-13b, e maior será a corrente de difusão. Um eletrodo de Pt rodando rapidamente pode medir H_2O_2 em concentrações tão baixas quanto 20 nM na água da chuva.²¹ O H_2O_2 é oxidado a O_2 na superfície da Pt, em um potencial de +0,4 V (contra o E.C.S.), e a corrente medida é proporcional a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ presente na água da chuva.

16-5 Voltametria

Voltametria é um conjunto de técnicas onde, durante um processo eletroquímico, se observa uma relação entre o potencial e a corrente.²² O **voltamograma** na Figura 16-14a é um gráfico da corrente contra o potencial do eletrodo de trabalho para uma mistura dos íons ferricianeto e ferrocianeto, que estão sendo oxidados ou reduzidos em um eletrodo de disco rotatório. Por convenção, o valor da corrente é positivo quando o analito é reduzido no eletrodo de trabalho. A corrente-limite (de difusão) para a oxidação do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ é observada em potenciais superiores a +0,5 V (contra o E.C.S.).



Nessa região, a corrente depende da velocidade com que o íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ se difunde para o eletrodo. A Figura 16-14b mostra que esta corrente é proporcional à concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ no seio da solução. Abaixo de 0 V, existe outro platô na curva correspondendo à corrente de difusão para a redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ cuja concentração é constante em todas as soluções.

Polarografia

Quando a voltametria é feita usando-se um **eletrodo de mercúrio gotejante**, ela é chamada de **polarografia** (Figura 16-15). O dosador mantém suspensa uma gota de mercúrio na ponta de um capilar de vidro. Após uma medida da corrente e do potencial elétrico, a gota é removida mecanicamente de sua posição. Uma nova gota é então formada, e uma nova

A polarografia vem sendo largamente substituída pela voltametria, com materiais de eletrodo que não apresentam a toxicidade do mercúrio. Os princípios descritos para o eletrodo de mercúrio aplicam-se a outros eletrodos. O mercúrio ainda é o eletrodo de escolha para as análises por esgotamento (remoção), que é a técnica voltamétrica mais sensível. Para a limpeza de respingos de mercúrio, veja a nota 23.

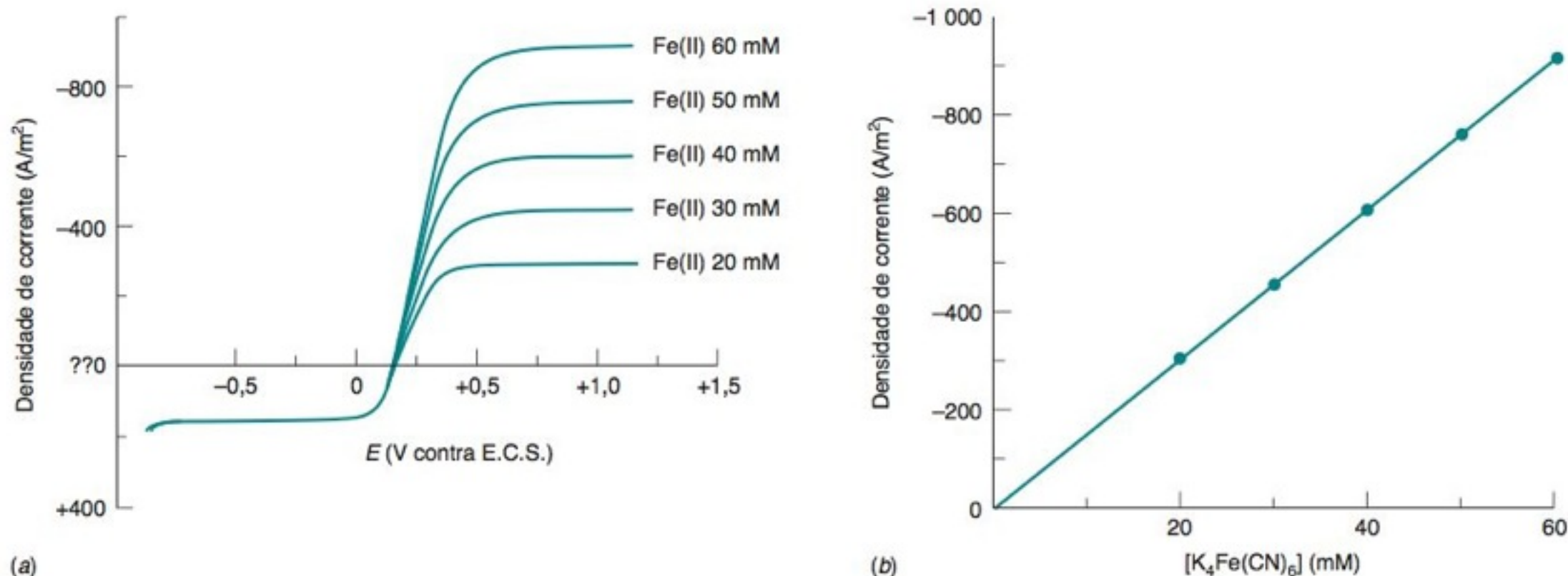


FIGURA 16-14 (a) Voltamogramas para uma mistura de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10 mM e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 20-60 mM, em Na_2SO_4 0,1 M, em um eletrodo rotatório de carbono vítreo. Velocidade de rotação = 2 000 rotações por minuto e velocidade de varredura do potencial elétrico = 5 mV/s. (b) Dependência da corrente-limite em relação à concentração de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. [De J. Nikolic, E. Expósito, J. Iniesta, J. González-García e V. Montiel, "Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode", *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 1191.]

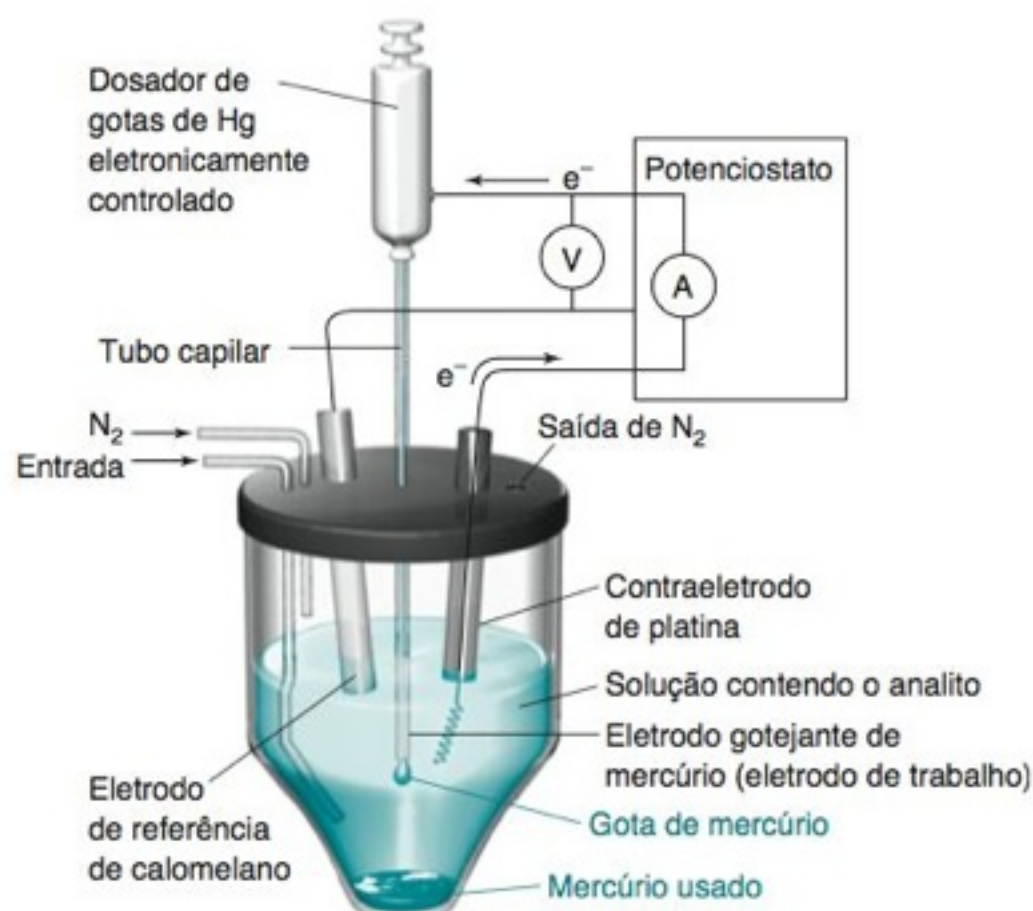
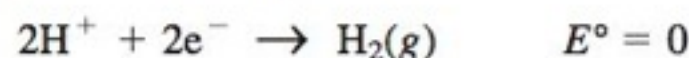


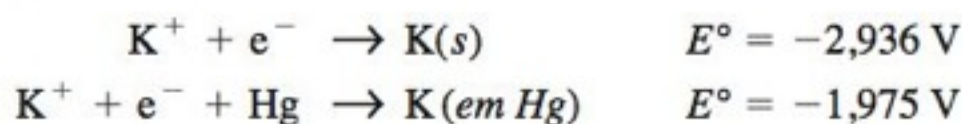
FIGURA 16-15 Célula polarográfica com um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho. A técnica de polarografia foi inventada em 1922 por J. Heyrovský, que recebeu o Prêmio Nobel por este invento em 1959.

medida é feita. As gotas de mercúrio recentemente expostas à solução fornecem um comportamento potencial contracorrente reproduzível. A corrente em outros eletrodos, como o de Pt, depende muito das condições da superfície do eletrodo.

A maioria das reações estudadas com o eletrodo de Hg é de redução. Na superfície da Pt, a redução do H^+ compete com a redução de muitos analitos:



A Tabela 16-1 mostrou que existe uma *sobretensão* elevada para a redução do H^+ na superfície do Hg. Logo, reações que são termodinamicamente menos favorecidas do que a redução do H^+ podem ocorrer sem a redução competitiva do H^+ . Em soluções neutras ou alcalinas, até mesmo os cátions dos metais alcalinos (Grupo 1) são mais facilmente reduzidos que o H^+ . Além disso, a redução de um metal formando *amálgama* com o mercúrio é mais favorecida que a redução ao estado sólido:



O mercúrio não é muito útil para estudarmos reações de oxidação, pois ele é oxidado em um meio não complexante em um potencial próximo a +0,25 V (contra o E.C.S.). Se a concentração de Cl^- é 1 M, o Hg é oxidado próximo de 0 V, pois o $Hg(II)$ é estabilizado pelo Cl^- :



TABELA 16-2 Faixas aproximadas de potencial para diversos eletrodos de trabalho em solução de H_2SO_4 1 M

Eletrodo	Faixa de potencial (V contra E.C.S.)
Pt	-0,2 a +0,9 V
Au	-0,3 a +1,4 V
Hg	-1,3 a +0,1 V
Carbono vítreo	-0,8 a +1,1 V
Diamante dopado com boro ^a	-1,5 a +1,7 V
Diamante dopado com boro fluorado ^b	-2,5 a +2,5 V

a. A. E. Fischer, Y. Show e G. M. Swain, "Electrochemical Performance of Diamond Thin-Film Electrodes from Different Commercial Sources", *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2553; Y. Dai, G. M. Swain, M. D. Porter e J. Zak, "Optically Transparent Carbon Electrodes", *Anal. Chem.* **2008**, 80, 14; J. Stotter, Y. Show, S. Wang e G. Swain, "Comparison of Electrical, Optical, and Electrochemical Properties of Diamond and Indium Tin Oxide Thin-Film Electrodes", *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4880.

b. S. Ferro e A. De Battisti, "The 5-V Window of Polarizability of Fluorinated Diamond Electrodes in Aqueous Solutions", *Anal. Chem.* **2003**, 75, 7040.

Um **amálgama** é uma liga metálica onde um dos constituintes é o Hg.

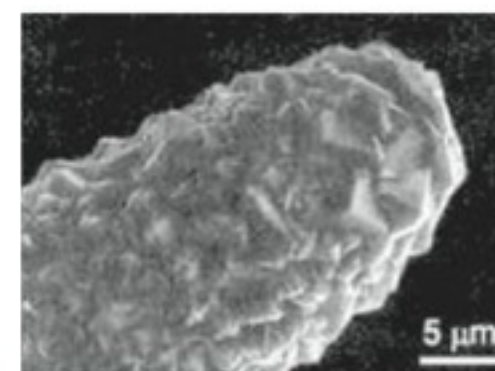


FIGURA 16-16 Cobertura de diamante dopado com boro de um eletrodo de Pt [De J. Cvačka et al., *Anal. Chem.* **2003**, 75, 2678. Cortesia de G. M. Swain, Michigan State University.]

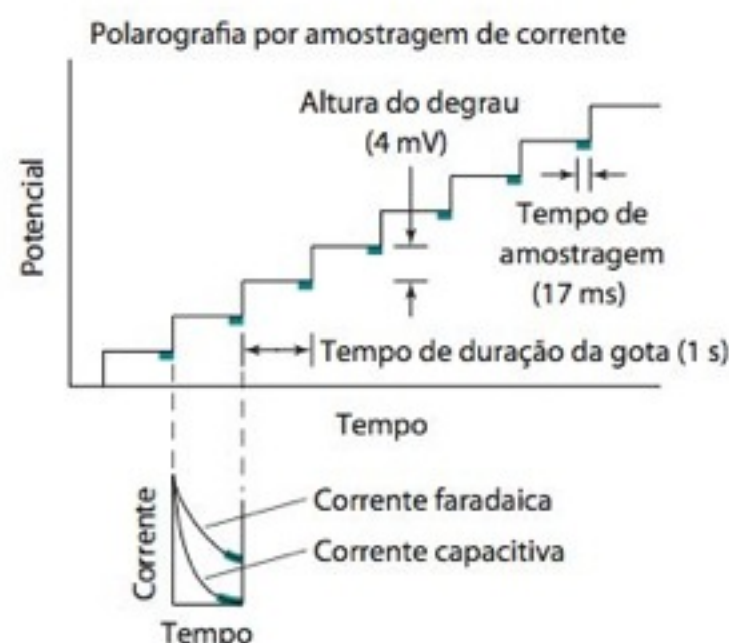
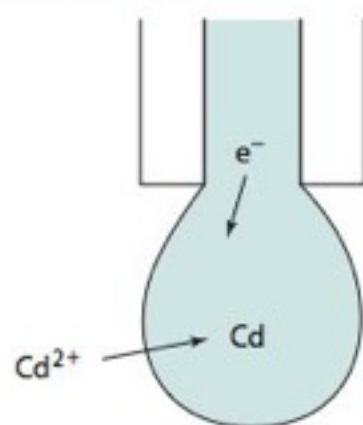


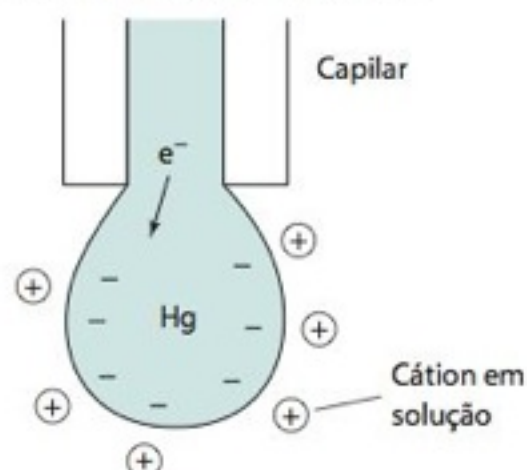
FIGURA 16-17 Perfil do potencial elétrico correspondente a uma função rampa em degrau, usada em polarografia por amostragem de corrente. A corrente é medida somente nas regiões assinaladas por uma linha mais grossa. A varredura do potencial é feita na direção de valores mais negativos, enquanto o experimento prossegue. O gráfico na parte de baixo da figura mostra que, a cada degrau de potencial, a corrente capacitiva decai mais rapidamente que a corrente faradaica.

Os polarogramas na literatura antiga mostram oscilações de grande amplitude superpostas à onda polarográfica da Figura 16-18a. Durante os primeiros 50 anos da polarografia, as medidas de corrente eram feitas continuamente, enquanto o Hg escoava por um tubo capilar. Cada gota crescia até cair e era substituída por uma nova gota. Em consequência, a corrente oscilava de um valor pequeno quando a gota era pequena até um valor alto quando a gota era grande.

Corrente faradaica: deve-se à reação redox que ocorre no eletrodo



Corrente capacitiva: deve-se à atração ou à repulsão eletrostática entre os íons em solução e os elétrons no eletrodo



A corrente faradaica é o sinal de interesse. A corrente capacitiva interfere no valor desse sinal e, por isso, procuramos minimizá-la.

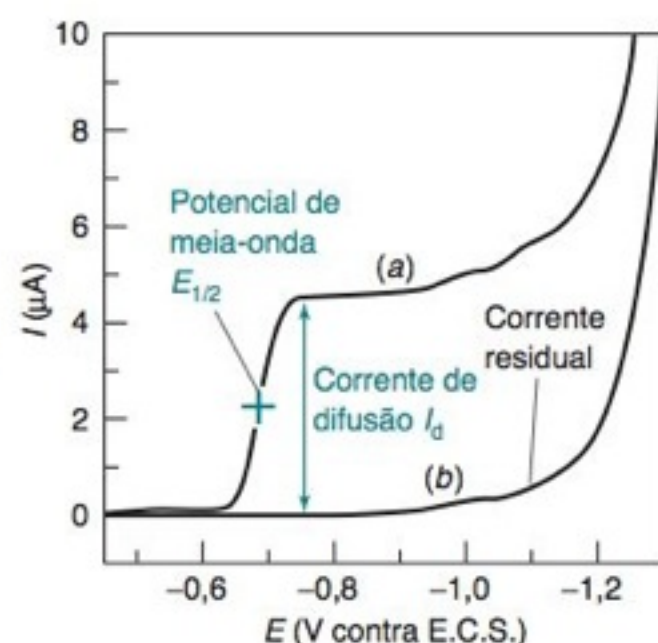


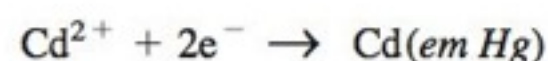
FIGURA 16-18 Polarogramas por amostragem de corrente de (a) Cd^{2+} 5 mM em HCl 1 M e (b) somente HCl 1 M.



FIGURA 16-19 Polarograma por amostragem de corrente de uma solução de KCl 0,1 M saturada com ar e depois de um borbulhamento com N_2 para remover o O_2 dissolvido em solução.

Para estudarmos reações de oxidação por voltametria, podemos utilizar eletrodos de trabalho de Pt, Au, C ou diamante, em solventes apropriados, que permitem uma ampla faixa de potenciais redox acessíveis (Tabela 16-2). O diamante dopado com boro quimicamente depositado por vapor (Figura 16-16) é um eletrodo de carbono excepcionalmente inerte em uma grande faixa de potencial, apresenta baixa corrente de fundo²⁴ e transparência na região do visível e do infravermelho.

Uma maneira prática para fazer medidas em polarografia é por meio da **polarografia por amostragem de corrente**, onde se aplica um potencial elétrico definido por uma função rampa em degrau, como a da Figura 16-17. Após cada queda de uma gota de mercúrio, o potencial se torna 4 mV mais negativo. Após uma espera de quase 1 s, a corrente é medida durante os últimos 17 ms do tempo de vida de cada gota de Hg. A **onda polarográfica** na Figura 16-18a resulta da redução do analito Cd^{2+} para formar um amálgama:



O potencial com que se alcança a metade do valor da corrente máxima na Figura 16-18a denominado **potencial de meia-onda** ($E_{1/2}$), é característico de um determinado analito em um determinado meio. Por isso, o potencial de meia-onda pode ser usado na análise qualitativa do analito. Para reações de eletrodo, onde tanto os reagentes quanto os produtos estão presentes em solução, como por exemplo $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, $E_{1/2}$ (expresso em relação ao E.C.S.) é praticamente igual a E° para a meia-reação.

Na análise quantitativa, a **corrente de difusão** na região correspondente ao platô da curva é proporcional à concentração do analito. O valor da corrente de difusão é determinado a partir da linha-base registrada sem a presença do analito na Figura 16-18b. A **corrente residual**, na ausência de analito, é decorrente da redução de impurezas presentes em solução e na superfície dos eletrodos. Na Figura 16-18, próximo ao potencial de $-1,2$ V, o valor da corrente aumenta rapidamente quando começa a redução de H^+ a H_2 .

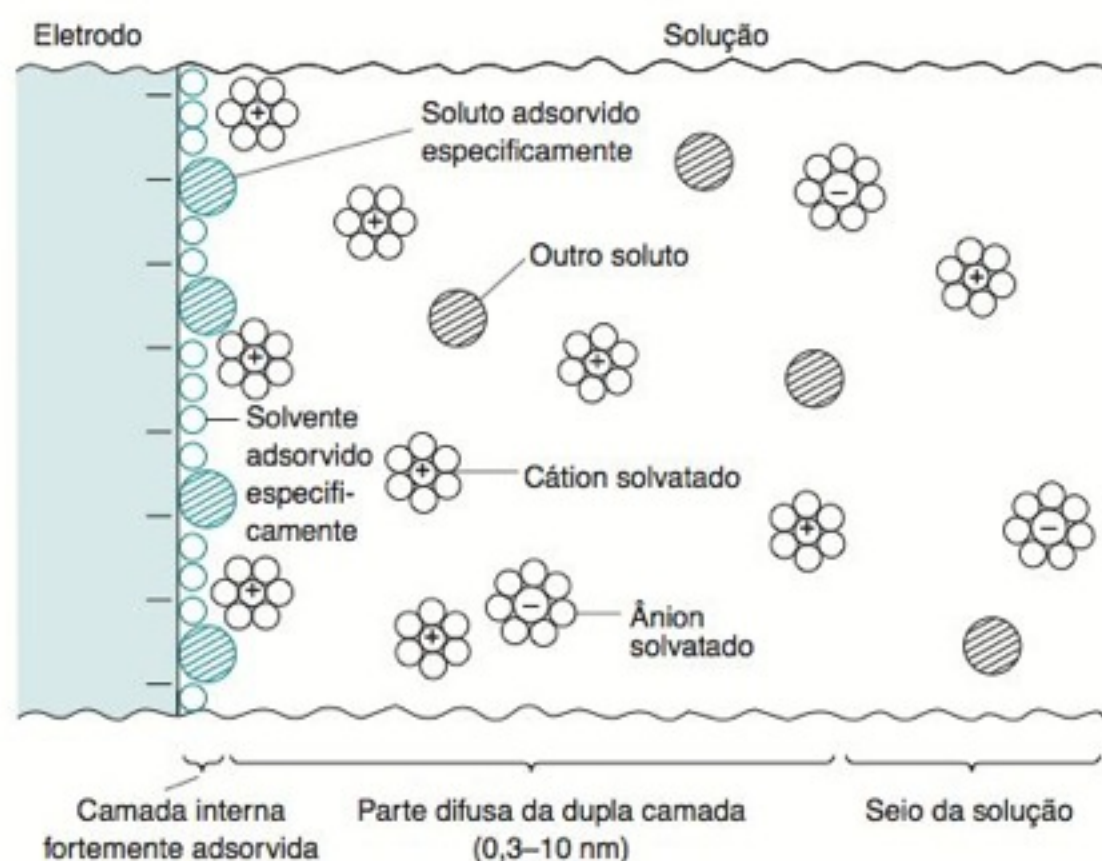
Para análise quantitativa, a corrente-limite deve ser controlada pela velocidade com que o analito se difunde para o eletrodo. Para isso, minimizamos a convecção usando uma solução sem agitação. A migração (atração eletrostática do analito) é minimizada usando-se uma concentração elevada de **eletrólito suporte**, como, por exemplo, o HCl 1 M na Figura 16-18.

A presença de oxigênio em solução é indesejável, pois o O_2 produz duas ondas polarográficas quando é reduzido inicialmente a H_2O_2 e finalmente a H_2O (Figura 16-19). Normalmente, para removermos o O_2 borbulhamos N_2 por 10 min na solução do analito antes de fazermos medidas.²⁵ Após isso, um fluxo de N_2 é então mantido sobre a superfície do líquido para evitar a presença de O_2 . O líquido não deve ser purgado com N_2 durante uma medida, de forma a minimizar a convecção do analito para o eletrodo.

Correntes Faradaicas e Capacitivas

A corrente de interesse analítico na voltametria é a **corrente faradaica**, que surge devido à oxidação ou à redução do analito no eletrodo de trabalho. Na Figura 16-18a, a corrente faradaica se deve à redução do íon Cd^{2+} no eletrodo de Hg. Uma outra corrente, chamada de **corrente capacitiva** (ou **corrente de carregamento**), interfere em cada medida que é feita. Ao forçar a transferência de elétrons do potenciostato para o eletrodo de trabalho,

Quando uma fonte externa de energia elétrica faz com que elétrons entrem ou saiam de um eletrodo, a superfície carregada do eletrodo passa a atrair íons de cargas opostas. O eletrodo carregado e os íons com cargas opostas próximos a ele constituem a **dupla camada elétrica**.



Interface eletrodo-solução. A camada interna fortemente adsorvida (também chamada de *camada compacta*, *camada de Helmholtz* ou *camada de Stern*) pode incluir moléculas do solvente e do soluto. Os cátions na camada interna não conseguem balancear completamente a carga do eletrodo. Por isso, são necessários cátions em excesso na *parte difusa da dupla camada* para que exista a eletroneutralidade.

Uma determinada solução tem um *potencial de carga zero* quando não existe excesso de carga no eletrodo. Este potencial é $-0,58\text{ V}$ (contra um eletrodo de calomelano contendo $\text{KCl } 1\text{ M}$) para um eletrodo de mercúrio imerso em solução de $\text{KBr } 0,1\text{ M}$. Este potencial se desloca para $-0,72\text{ V}$ quando o mesmo eletrodo está imerso em solução de $\text{KI } 0,1\text{ M}$.

A primeira camada de moléculas na superfície do eletrodo está *adsorvida especificamente* por forças de van der Waals e eletrostática. O soluto adsorvido pode ser moléculas neutras, ânions ou cátions. O iodeto é mais fortemente adsorvido que o brometo, então o potencial da carga zero para o KI é mais negativo que para o KBr . É necessário um potencial mais negativo para expulsar o iodeto adsorvido da superfície do eletrodo.

A camada seguinte, depois da camada adsorvida especificamente, é rica em cátions que são atraídos pelo eletrodo negativo. O excesso de cátions diminui com o aumento da distância em relação ao eletrodo. Essa região, cuja composição é diferente da composição do seio da solução, é chamada de *parte difusa da dupla camada* e, normalmente, tem a espessura de $0,3\text{--}10\text{ nm}$. Essa espessura resulta do balanço entre a atração na direção do eletrodo e o movimento aleatório devido à energia térmica.

Quando uma espécie é criada ou destruída por uma reação eletroquímica, sua concentração próxima ao eletrodo é diferente da sua concentração no seio da solução (Figura 16-13b e Prancha 11 do Encarte em Cores). A região contendo excesso de produto ou falta de reagente é chamada de *camada de difusão* (camada que não deve ser confundida com a parte difusa da dupla camada).

fazemos com que o potencial deste eletrodo fique mais negativo. Em resposta, os cátions presentes na solução se deslocam na direção do eletrodo e os ânions se afastam do eletrodo (Boxe 16-3). Esse fluxo de íons e elétrons, chamado de *corrente capacitiva*, não é proveniente de reações redox. Esta corrente deve ser minimizada, pois ela modifica o valor da leitura da corrente faradaica. A corrente capacitiva normalmente controla o limite de detecção na voltametria.

O gráfico menor, na parte inferior da Figura 16-17, mostra o comportamento das correntes faradaica e capacitiva, após cada degrau de potencial. O valor da corrente faradaica diminui, pois o analito não consegue se difundir para o eletrodo de uma maneira suficientemente rápida para manter elevada a velocidade de reação. A corrente capacitiva diminui ainda mais rapidamente, pois os íons próximos ao eletrodo redistribuem-se rapidamente. Após um tempo de espera de 1 s , depois de cada degrau de potencial, o valor da corrente faradaica continua sendo representativo, mas a corrente capacitiva torna-se muito pequena.

Voltametria de Onda Quadrada

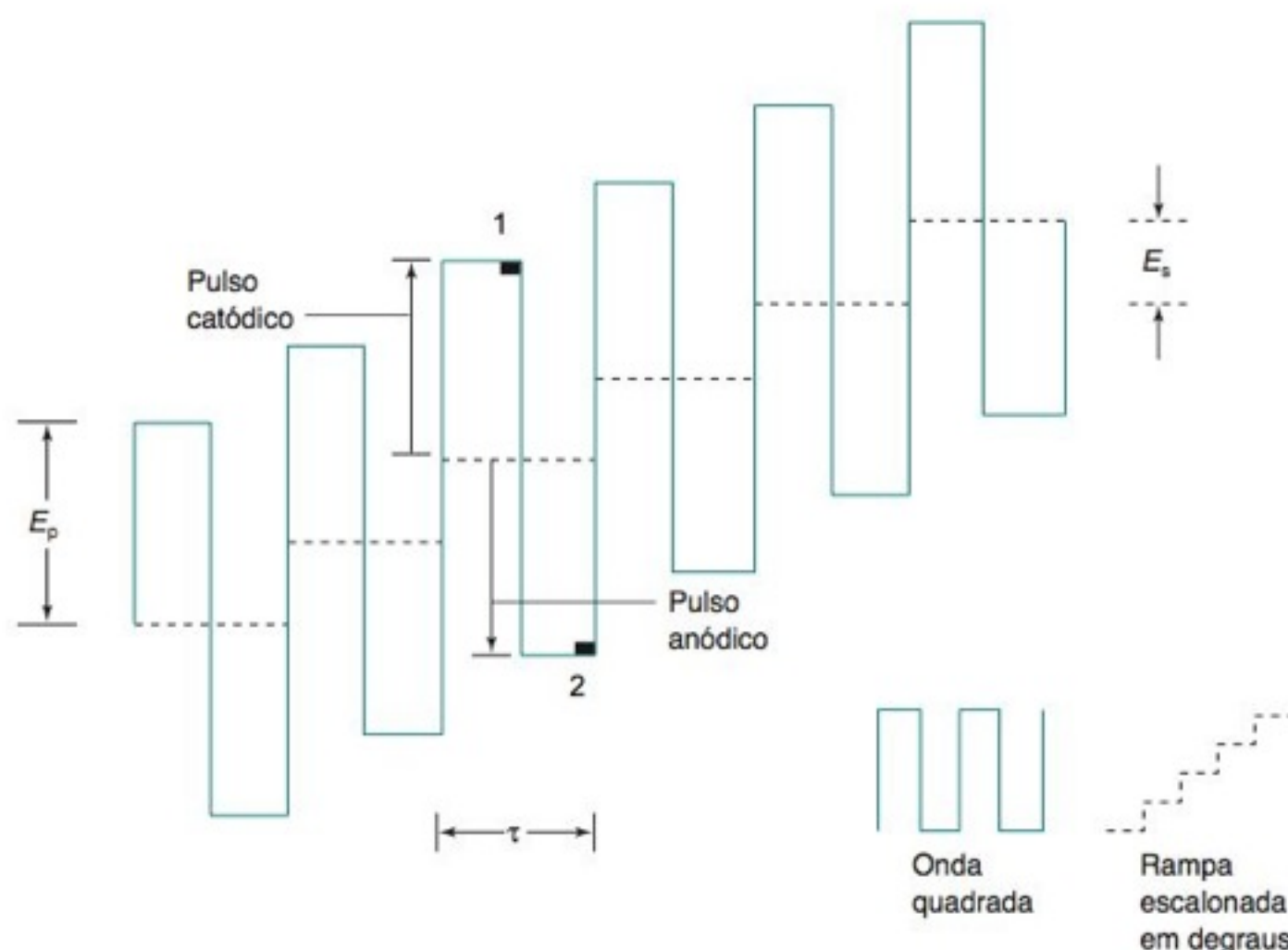
O perfil da variação de potencial, com a forma de onda apresentada na Figura 16-20, corresponde à técnica de **voltametria de onda quadrada**, e é o perfil que apresenta a maior eficiência para as determinações analíticas feitas por voltametria. Este perfil consiste na superposição de uma onda quadrada a uma função rampa escalonada em degraus.²⁶ Durante a duração de cada pulso catódico, as espécies correspondentes ao analito são reduzidas na superfície do eletrodo. Durante o pulso anódico, o analito que acabara de ser reduzido volta a ser oxidado. O polarograma de onda quadrada, da Figura 16-21, representa a *diferença* de corrente entre os intervalos 1 e 2 da Figura 16-20. No ponto 1, os elétrons fluem do eletrodo para o analito, e no ponto 2 na direção inversa. Como as duas correntes têm sinais opostos, sua diferença é maior que qualquer uma das correntes em separado. Considerando-se a diferença, a forma do polarograma de onda quadrada, na Figura 16-21, é essencialmente a derivada do polarograma obtido pela amostragem de corrente.

Na voltametria de onda quadrada obtemos um sinal mais intenso do que na voltametria por amostragem de corrente, e a onda tem a forma de um pico acentuado. A intensidade de sinal aumenta, pois cada espécie reduzida, obtida a partir de cada pulso catódico, localiza-

Vantagens da voltametria de onda quadrada:

- maior intensidade de sinal
- a forma da derivada (pico) permite uma melhor resolução de sinais vizinhos
- medidas mais rápidas

FIGURA 16-20 Forma de onda do potencial aplicado em voltametria de onda quadrada. Os parâmetros típicos são: altura do pulso (E_p) = 25 mV, altura do degrau (E_s) = 10 mV e período do pulso (τ) = 5 ms. A corrente é medida nas regiões 1 e 2. Os melhores valores são $E_p = 50/n$ mV e $E_s = 10/n$ mV, onde n é o número de elétrons transferidos na meia-reação.



se exatamente na superfície do eletrodo esperando ser oxidada pelo pulso anódico seguinte. Cada pulso anódico fornece uma alta concentração de reagente na superfície do eletrodo para o pulso catódico seguinte. O limite de detecção diminui de $\sim 10^{-5}$ M, na voltametria por amostragem de corrente, para $\sim 10^{-7}$ M, na voltametria de onda quadrada. Como é mais fácil separarmos picos vizinhos do que ondas vizinhas, a voltametria de onda quadrada consegue separar espécies cujos potenciais de meia-onda diferem entre si de $\sim 0,05$ V, enquanto os potenciais devem diferir entre si de $\sim 0,2$ V para serem separados na voltametria por amostragem de corrente. A voltametria de onda quadrada é muito mais rápida do que as demais técnicas voltamétricas. O polarograma de onda quadrada da Figura 16-21 foi registrado em um quinze avos do tempo necessário para registrar o polarograma por amostragem de corrente correspondente. Em princípio, quanto menor for o período do pulso, τ , na Figura 16-20, maior o valor da corrente que poderemos observar. Com $\tau = 5$ ms (um limite mínimo prático) e $E_s = 10$ mV, podemos obter um polarograma de onda quadrada completo, equivalente a uma varredura de potencial de 1 V, com apenas uma gota de Hg, em um tempo de 0,5 s. Tais velocidades rápidas de varredura permitem registrar voltamogramas de cada um dos componentes que saem de uma coluna cromatográfica.

Análises por esgotamento (remoção):

1. Concentra-se inicialmente o analito sobre o eletrodo por redução
2. O analito é reoxidado aplicando-se um potencial elétrico mais positivo
3. O sinal polarográfico (pico) durante a oxidação é proporcional à concentração do analito

Análise por Esgotamento ou Remoção (Stripping)

Na **análise por esgotamento**, ou **por remoção** (em inglês *stripping analysis*), o analito presente em uma solução diluída é concentrado dentro de um filme fino de Hg, ou de outro material que constitui o eletrodo, por meio de uma redução eletrolítica. A espécie eletroativa é então *removida* do eletrodo pela inversão na direção da varredura do potencial. O potencial se torna mais *positivo*, *oxidando* as espécies que voltam à solução. A corrente medida durante a oxidação é proporcional à quantidade de analito que foi depositada. A Figura 16-22 mostra um voltamograma de esgotamento anódico de Cd, Pb e Cu, presentes em uma amostra de mel.

A análise por esgotamento é a técnica de voltametria mais sensível (Tabela 16-3), pois o analito é concentrado a partir de uma solução diluída. Quanto maior for o tempo de con-

FIGURA 16-21 Comparação entre os polarogramas de uma solução de Cd^{2+} 5 mM em HCl 1 M. As formas de onda são mostradas nas Figuras 16-17 e 16-20. Polarograma de corrente amostrada: duração da gota = 1 s, altura do degrau = 4 mV, tempo de amostragem de corrente, 17 ms. Polarograma de onda quadrada: duração da gota = 1 s, altura do degrau, 4 mV, duração do pulso = 67 ms, altura do pulso = 25 mV, tempo de amostragem de corrente = 17 ms.

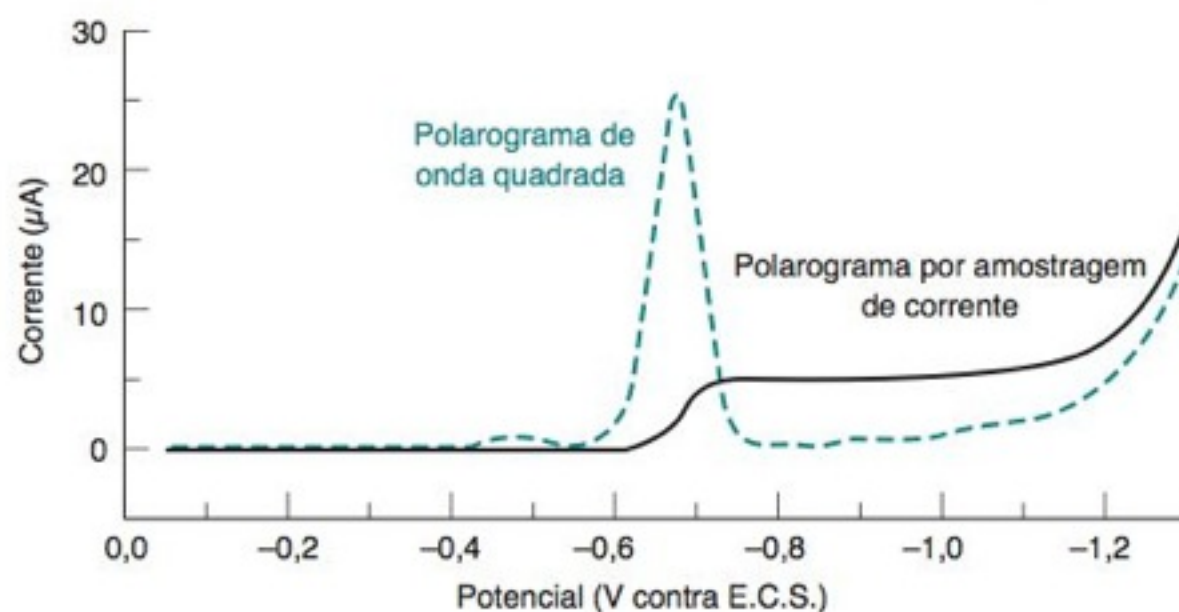


TABELA 16-3 Limites de detecção para a análise por esgotamento (remoção)

Analito	Modo de esgotamento (remoção)	Limite de detecção
Ag ⁺	Anódico	2×10^{-12} M ^a
Testosterona	Anódico	2×10^{-10} M ^b
I ⁻	Catódico	1×10^{-10} M ^c
DNA ou RNA	Catódico	2-5 pg/mL ^d
Fe ³⁺	Catódico	1×10^{-11} M ^e

a. S. Dong e Y. Wang, *Anal. Chim. Acta* **1988**, 212, 341.

b. J. Wang, "Adsorptive Stripping Voltammetry", *EG&G Princeton Applied Research Application Note A-7* (1985).

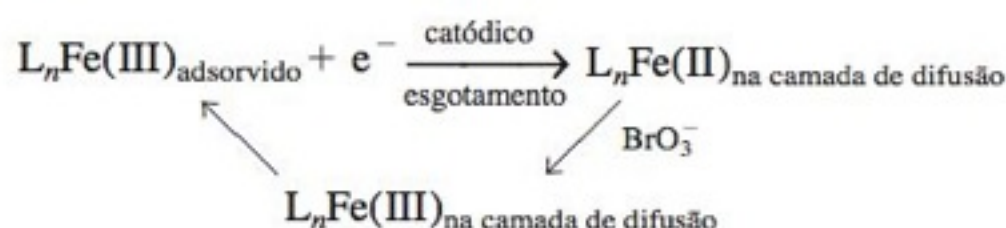
c. G. W. Luther III, C. Branson Swartz e W. J. Ullman, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1721. O I⁻ é depositado dentro da gota de mercúrio por oxidação anódica: $\text{Hg(l)} + \text{I}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{adsorvido sobre Hg}) + \text{e}^-$.

d. S. Reher, Y. Lepka e G. Schwedt, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 368, 720; J. Wang, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 500, 247.

e. C. M. G. van den Berg, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 156.

centração, mais sensível será a análise. Apenas uma fração do analito, a partir da solução, é depositada, de modo que o processo de deposição pode ser feito em um tempo reproduzível (por exemplo, 5 min) com uma agitação feita também de maneira reproduzível.

O limite de detecção para Fe(III) em água do mar pode ser reduzido a 10^{-11} M por meio de um processo de *esgotamento catalítico*. Primeiramente, adicionam-se à água do mar, previamente purgada com N₂ para remover o O₂, 2,3-di-hidroxinaftaleno (L) 20 μM, bromato (BrO₃⁻) 20 mM e tampão pH = 8,0. O di-hidroxinaftaleno forma um complexo, L_nFe(III), que se adsorve sobre uma gota do eletrodo de mercúrio cujo potencial é de -0,1 V contra Ag | AgCl, durante 60 s, sob agitação vigorosa. Após cessar a agitação e a solução estar em repouso, o potencial é deslocado de -0,1 para -0,8 V a fim de se obter a curva inferior na Figura 16-23. Em um potencial de -0,6 V o Fe(III) é reduzido a Fe(II), que começa a se difundir para longe do eletrodo. Antes que o Fe(II) se difunda muito, o BrO₃⁻ oxida o Fe(II) de volta a Fe(III), que volta a ser adsorvido, tornando-se disponível para uma nova redução. A corrente de esgotamento catódico é 290 vezes maior na presença de BrO₃⁻ 20 mM do que em sua ausência. O Fe(II) atua como catalisador para a reação global de redução do BrO₃⁻.



Devem ser tomadas precauções rigorosas para que o ferro seja removido de reagentes e de equipamentos quando se determinam concentrações desse elemento da ordem de 10^{-11} M. Por exemplo, a solução de KCl 3 M, presente na ponte salina, deve ser purificada, e a própria ponte é feita de Teflon em vez de vidro.

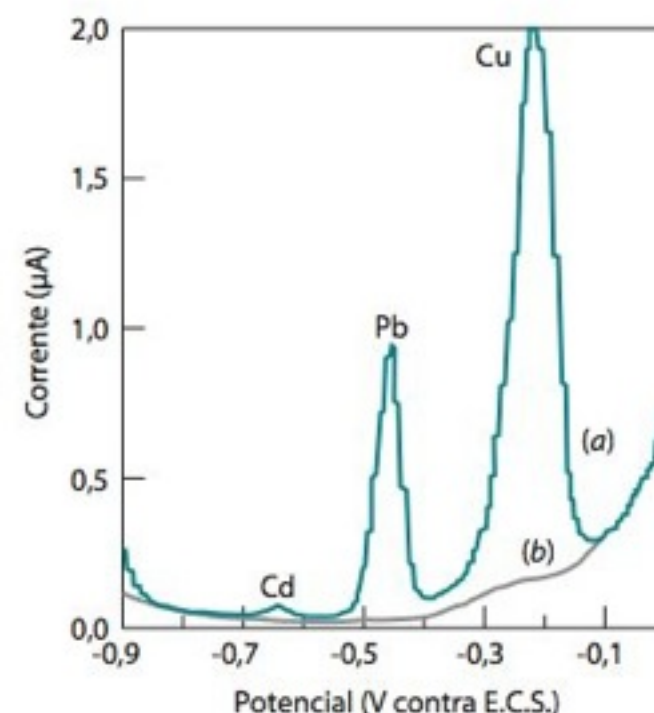
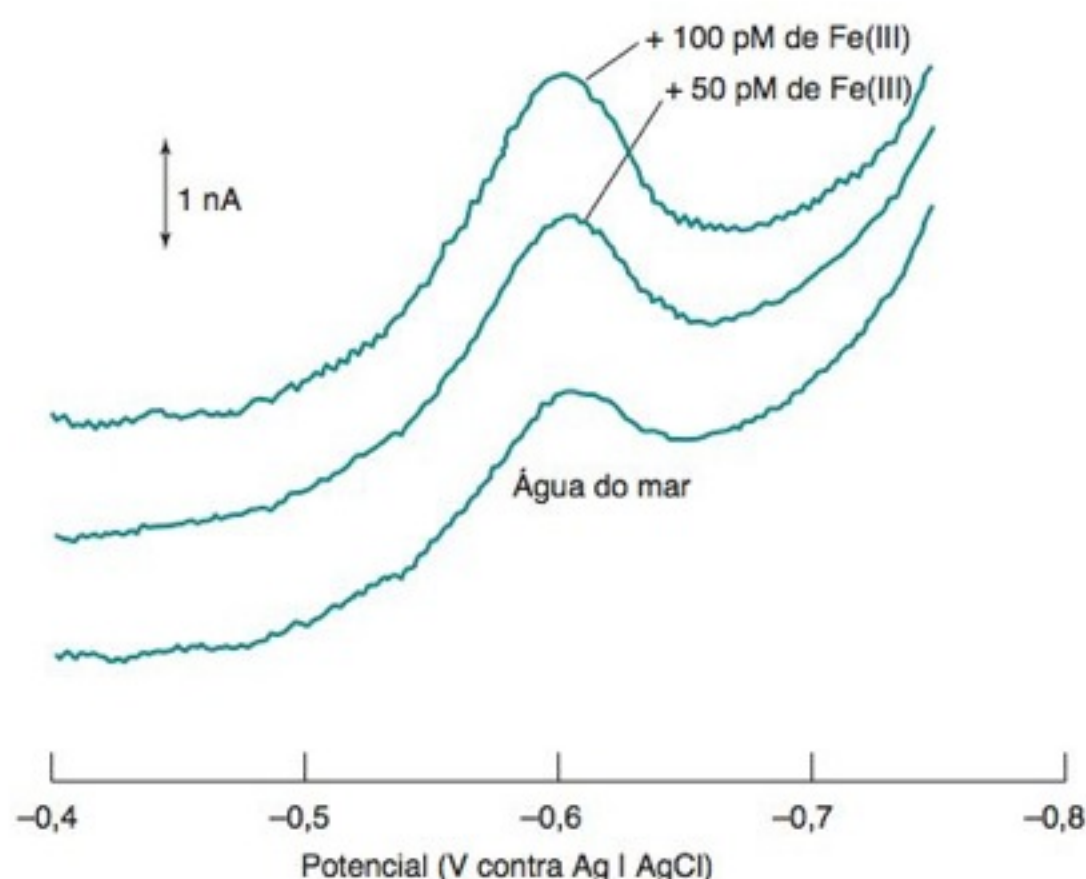
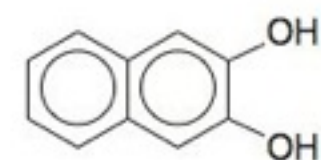


FIGURA 16-22 (a) Voltamograma de esgotamento (remoção) anódico do mel dissolvido em água e acidificado a pH 1,2 com HCl. Cd, Pb e Cu foram reduzidos, a partir da solução, em um filme fino de Hg por 5 min a -1,4 V (contra E.C.S.), antes de se registrar o voltamograma. (b) Voltamograma obtido sem a etapa de redução de 5 min. As concentrações de Cd e Pb no mel são 7 e 27 ng/g (ppb), respectivamente. A precisão da análise foi de 2-4%. [De Y. Li, F. Wahdat e R. Neeb, "Digestion-Free Determination of Heavy Metals in Honey", *Fresenius J. Anal. Chem.* **1995**, 351, 678.]



2,3-Di-hidroxinaftaleno

(Presumivelmente, a nuvem de elétrons pi polarizável do naftaleno está ligada ao Hg, polarizável, por forças de van der Waals.)

FIGURA 16-23 Voltamograma de esgotamento (remoção) catódico de Fe(III) em água do mar, mais duas adições de padrão de Fe(III) 50 pM. [De H. Obata e C. M. G. van den Berg, "Determination of Picomolar Levels of Iron in Seawater Using Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry", *Anal. Chem.* **2001**, 73, 2522. Ver também C. M. G. van den Berg, "Chemical Speciation of Iron in Seawater by Cathodic Stripping Voltammetry with Dihydroxynaphthalene", *Anal. Chem.* **2006**, 78, 156.]

FIGURA 16-24 Imagens de microscopia de varredura de elétrons de (a) superfície livre de diamante dopado com boro, e (b) da mesma superfície recoberta com nanopartículas de Au_xAs_y , depositadas a partir de uma solução contendo 10 ppm de As(III) + 10 ppm Au(III) em HCl 1 M, sob uma diferença de potencial de $-0,45\text{ V}$ durante 90 s. [De Y. Song e G. M. Swain, "Development of a Method for Total Inorganic Arsenic Analysis Using Anodic Stripping Voltammetry and a Au-coated, Diamond Thin-Film Electrode", *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2412.]

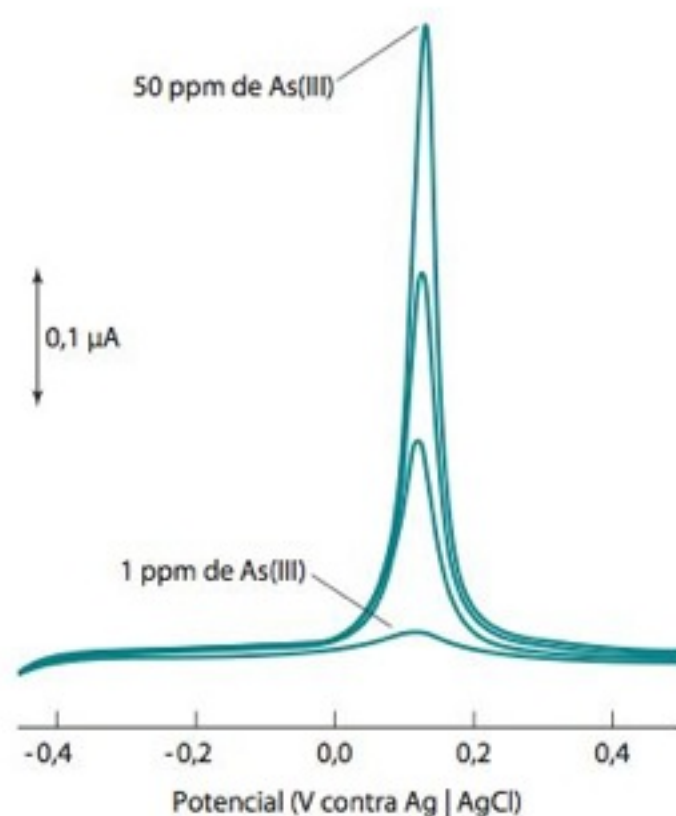
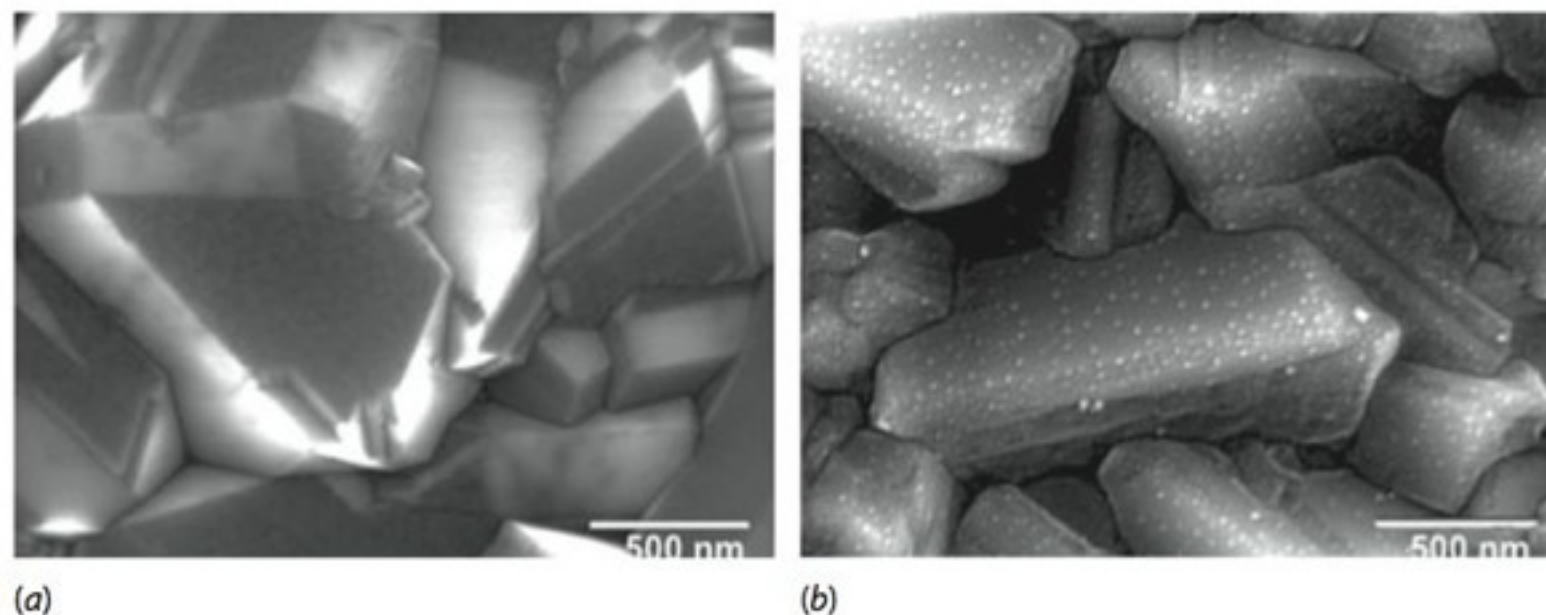


FIGURA 16-25 Esgotamento (remoção) anódica de As(III) de um eletrodo de diamante dopado com boro. O composto Au_xAs_y foi depositado a partir de uma solução contendo 10 ppm de Au(III) em HCl 1 M. O pico de corrente é proporcional à concentração de As(III) na solução de deposição. [De Y. Song e G. M. Swain, "Development of a Method for Total Inorganic Arsenic Analysis Using Anodic Stripping Voltammetry and a Au-coated, Diamond Thin-Film Electrode", *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2412.]

Outros eletrodos além do de mercúrio podem ser usados em análises por esgotamento desde que haja um meio de adsorver o analito sobre o eletrodo. Traços de As(III) podem ser determinados por codeposição com ouro em um eletrodo de diamante dopado com boro. O diamante puro é um isolante elétrico. O diamante dopado com boro, condutor, pode ser crescido sobre silício por decomposição em fase gasosa de CH_4 (0,5% vol.) contendo 10 ppm de B_2H_6 (diborano) em uma atmosfera de H_2 (0,06 bar) a 800°C em um plasma de micro-ondas.

A Figura 16-24a mostra a superfície original do diamante dopado com boro. A Figura 16-24b apresenta a superfície após um tempo de deposição de 90 s em $-0,45\text{ V}$ (contra $\text{Ag} | \text{AgCl}$) a partir de uma solução contendo 10 ppm As(III) + 10 ppm Au(III) em HCl 1 M. Um composto intermetálico, Au_xAs_y , foi depositado na forma de nanopartículas com diâmetro médio de 22 nm. Nenhum arsênio foi depositado na ausência de ouro. Após a deposição, o potencial é deslocado para valores positivos a fim de reoxidar o arsênio de volta a As(III) (Figura 16-25). O pico de corrente observado em $+0,16\text{ V}$ é proporcional à concentração do analito As(III) na solução original. Por fim, o potencial é mantido em $+0,6\text{ V}$ para que todo o As e o Au sejam removidos do eletrodo antes de iniciar uma nova análise.

O limite de detecção para As(III) é $0,005\text{ ppb} = 7 \times 10^{-11}\text{ M}$. A As(V) não pode ser medida diretamente, mas pode ser reduzida quantitativamente para As(III) com sulfito de sódio (Na_2SO_3) em HCl . A As(III) resultante pode ser medida pela análise por esgotamento. Uma solução contendo tanto As(III) quanto As(V) pode ser analisada primeiro medindo-se a As(III) em uma alíquota. Depois a As(V) é reduzida em uma segunda alíquota, e a As total na segunda alíquota é medida por esgotamento.

O eletrodo de diamante dopado com boro é especialmente útil porque sua superfície é estável em uma grande faixa de diferença de potencial, mantendo-se inalterada ao se passar de uma análise para outra. Ele não absorve moléculas polares que podem interferir na deposição do analito. O diamante (dopado com boro) possui uma faixa de limite de potencial excepcionalmente larga ($-1,5\text{ V}$ a $+1,7\text{ V}$ contra E.C.S.), e produz correntes de fundo (*background*) excepcionalmente baixas na ausência do analito.

Voltametria Cíclica

Na **voltametria cíclica**, o potencial elétrico aplicado no eletrodo de trabalho corresponde a uma onda triangular como a da Figura 16-26. Após aplicarmos uma rampa de potencial linear entre os tempos t_0 e t_1 (normalmente por uns poucos segundos), a rampa é então invertida para trazer o potencial, no tempo t_2 , novamente ao seu valor inicial. O ciclo pode ser repetido diversas vezes.

A parte inicial do voltamograma cíclico, na Figura 16-27, começando em t_0 , exibe uma *onda catódica*. Em vez de estabilizar-se no topo da onda, a corrente diminui à medida que o potencial aumenta. Essa diminuição ocorre porque o analito fica em menor quantidade nas proximidades da superfície de eletrodo, e a difusão da solução original é muito lenta para repor o analito próximo do eletrodo. No instante do pico de potencial (t_1), na Figura 16-27, a corrente catódica diminui para um valor bem pequeno. Após t_1 , o potencial é invertido e, por fim, o produto de redução próximo do eletrodo é oxidado, dando origem a uma *onda anódica*. Finalmente, assim que o produto da redução se esgota, a corrente anódica diminui para o seu valor inicial em t_2 .

A Figura 16-27a ilustra o comportamento de uma reação *reversível*, que é suficientemente rápida para manter as concentrações de equilíbrio dos reagentes e dos produtos na superfície do eletrodo. As correntes dos picos anódico e catódico possuem as mesmas magnitudes em um processo reversível, e

$$E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = \frac{2,22RT}{nF} = \frac{57,0}{n}(\text{mV}) \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (16-20)$$

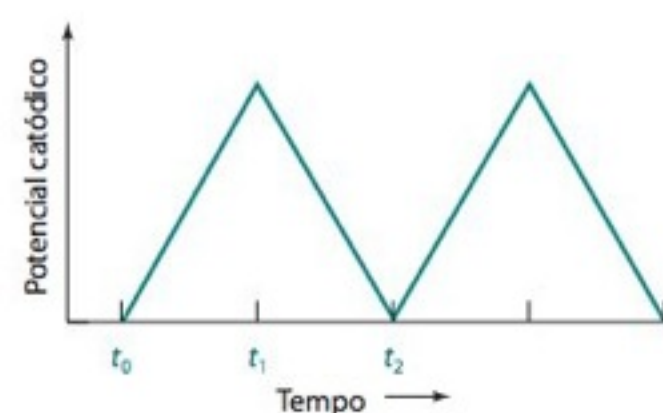


FIGURA 16-26 Forma de onda para a voltametria cíclica. Os tempos correspondentes estão indicados na Figura 16-27.

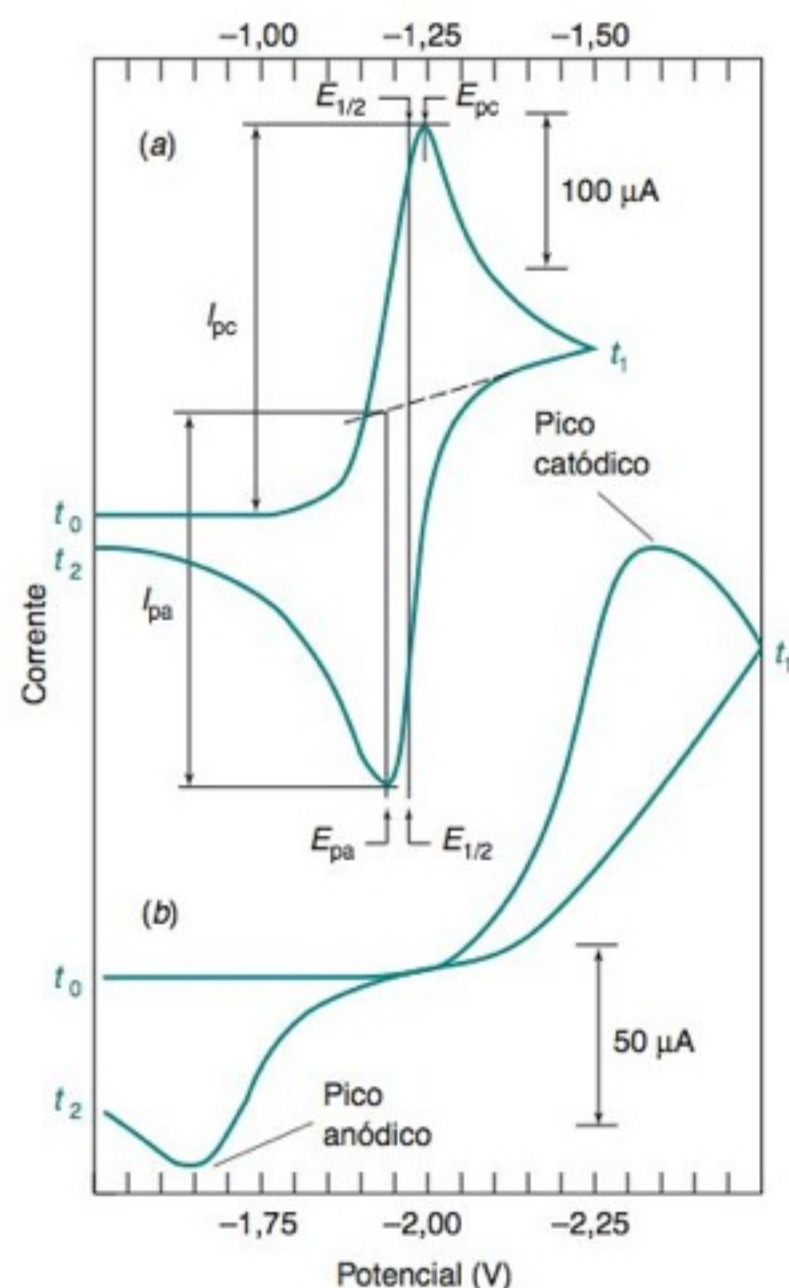
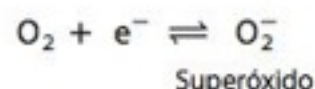


FIGURA 16-27 Voltamogramas cíclicos de (a) O_2 1 mM em acetonitrila, com o eletrólito $(C_2H_5)_4N^+ClO_4^-$ 0,10 M e (b) 2-nitropropano 0,060 mM em acetonitrila com o eletrólito $(n-C_7H_{15})_4N^+ClO_4^-$ 0,10 M. A reação na curva (a) é



Eletrodo de trabalho, Hg; eletrodo de referência, Ag | $AgNO_3(aq)$ 0,001 M | $(n-C_7H_{15})_4N^+ClO_4^-$ 0,10 M em acetonitrila; velocidade de varredura, 100 V/s. I_{pa} é a corrente do pico anódico, e I_{pc} é a corrente do pico catódico. E_{pa} e E_{pc} são os potenciais nos quais essas correntes são observadas. [De D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen e M. J. Kelly, "Cyclic Voltammetry", *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 290.]

onde E_{pa} e E_{pc} são os potenciais nos quais as correntes dos picos anódicos e picos catódicos são observadas e n é o número de elétrons envolvidos na meia-reação. O potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, situa-se no meio entre os dois picos de potencial. Para uma reação *irreversível*, os picos catódico e anódico são alongados e mais separados (Figura 16-27b). No limite da irreversibilidade, onde a oxidação é muito lenta, não se observa pico anódico.

Para uma reação reversível, a corrente do pico (I_{pc} , em ampères), para a varredura no sentido direto do primeiro ciclo, é proporcional à concentração do analito e à raiz quadrada da velocidade de varredura:

$$I_{pc} = (2,69 \times 10^8) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (16-21)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na meia-reação, A é a área do eletrodo (m^2), C é a concentração (M), D é o coeficiente de difusão das espécies eletroativas (m^2/s) e v é a velocidade de varredura (V/s). Quanto maior for a velocidade de varredura, maior será o pico da corrente, enquanto a reação permanecer reversível. Se a espécie eletroativa estiver adsorvida no eletrodo, o pico de corrente é proporcional a v , em vez de ser proporcional a \sqrt{v} .

No esgotamento catalítico da Figura 16-23, a corrente era proporcional a \sqrt{v} , de conformidade com o fato de a difusão do íon BrO_3^- para o eletrodo ser a etapa limitante. Se a etapa limitante fosse a redução do Fe(III) adsorvido no eletrodo, a corrente de pico seria proporcional a v .

A voltametria cíclica é utilizada para caracterizar o comportamento redox de compostos, tais como o C_{60} na Figura 16-28, e para elucidar a cinética de reações de eletrodo.²⁷

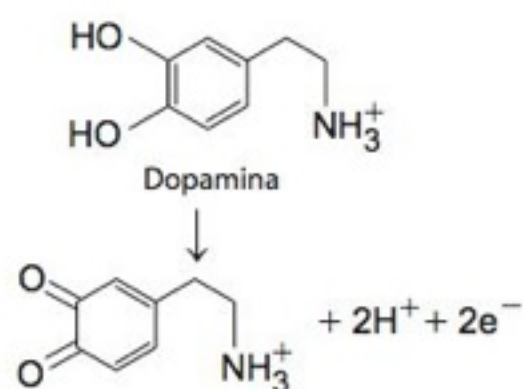
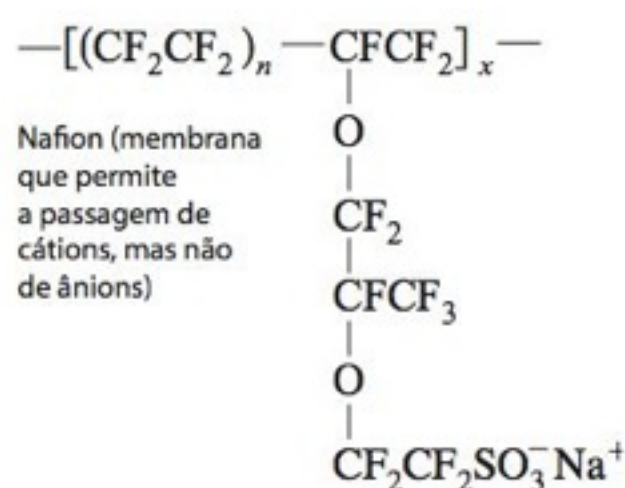
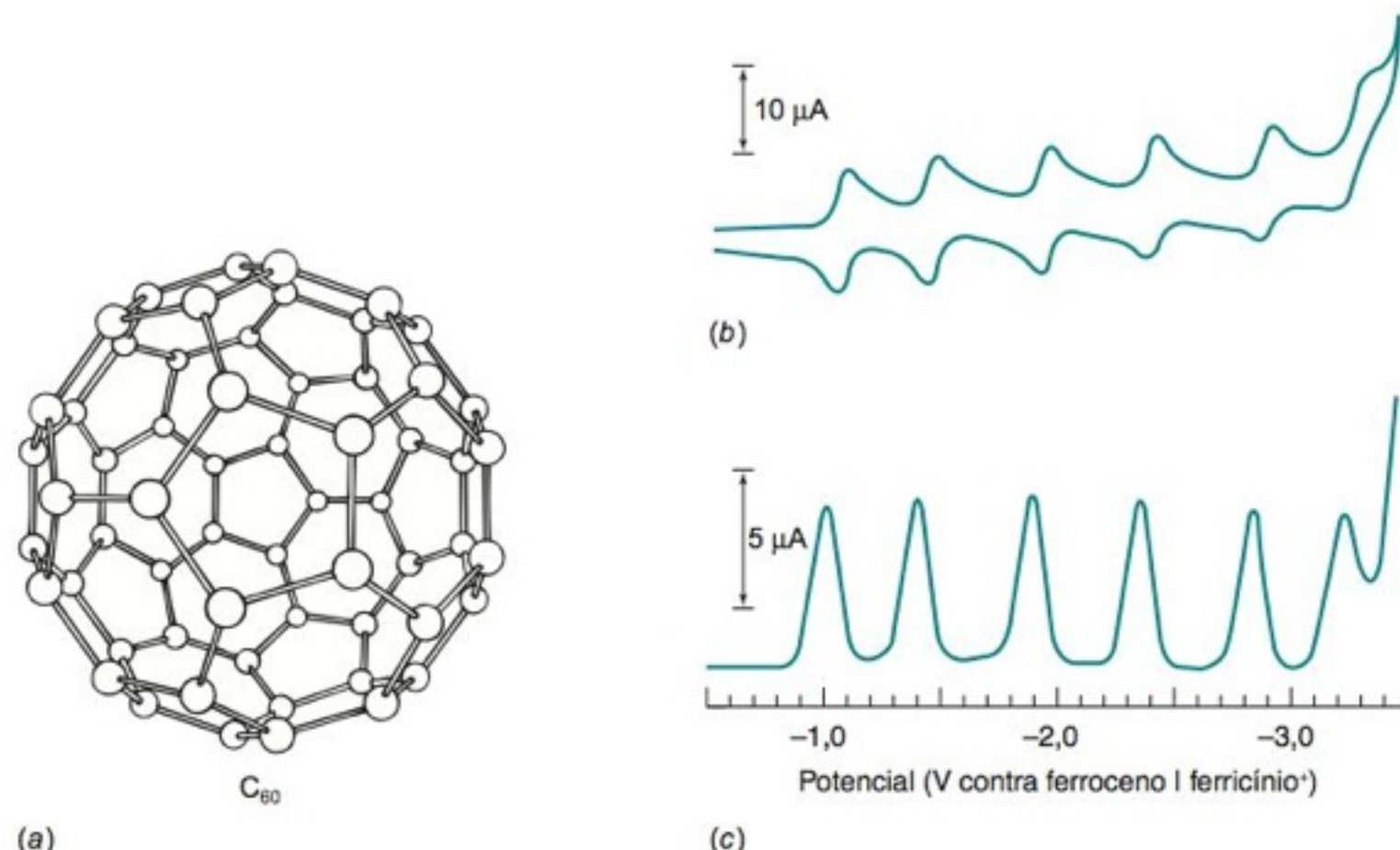
Microeletrodos

Os *microeletrodos* possuem dimensões que variam de alguns décimos de micrômetro a nanômetros.²⁸ A área superficial do eletrodo é pequena e a corrente é mínima. Com um pequeno valor de corrente, a queda ôhmica ($= IR$) em um meio altamente resistivo é pequena, permitindo a utilização de microeletrodos em soluções não aquosas pobremente condutoras (Figura 16-29). A capacitância elétrica da dupla camada (Boxe 16-3) de um microeletrodo é muito pequena. Esta baixa capacitância produz um baixo valor de corrente capacitiva em relação à corrente faradaica de uma reação redox, diminuindo o limite de detecção em até três ordens de grandeza em relação aos eletrodos convencionais. Essa baixa capacitância também permite que o potencial do eletrodo varie com velocidades de até 500 kV/s, permitindo, assim, que espécies com tempos de vida menores do que 1 μs possam ser estudadas.

Vantagens dos ultramicroeletrodos:

- Cabem em lugares pequenos
- São úteis em meios resistivos, meios não aquosos (devido às pequenas quedas ôhmicas)
- Permitem velocidades rápidas de varredura do potencial (certamente devido à pequena capacitância da dupla camada), o que permite estudar espécies com curto período de vida
- Sensibilidade ampliada em várias ordens de grandeza, devido à baixa corrente capacitiva

FIGURA 16-28 (a) Estrutura do C_{60} (fulereno ou buckminsterfullereno). (b) Voltametria cíclica e (c) polarograma de uma solução de C_{60} 0,8 mM mostrando as seis ondas para a redução a C_{60}^- , C_{60}^{2-} , ..., C_{60}^{6-} . A solução de acetonitrila/tolueno estava a -10°C juntamente com o eletrólito suporte $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$. O eletrodo de referência contém o par redox ferroceno | ferricínio $^+$. O ferroceno é o $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ e o cátion ferricínio é o $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$. A estrutura do ferroceno foi mostrada na Reação 16-15. [De Q. Xie, E. Pérez-Cordero e L. Echegoyen, "Electrochemical Detection of C_{60}^- and C_{70}^- ", *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3978.]

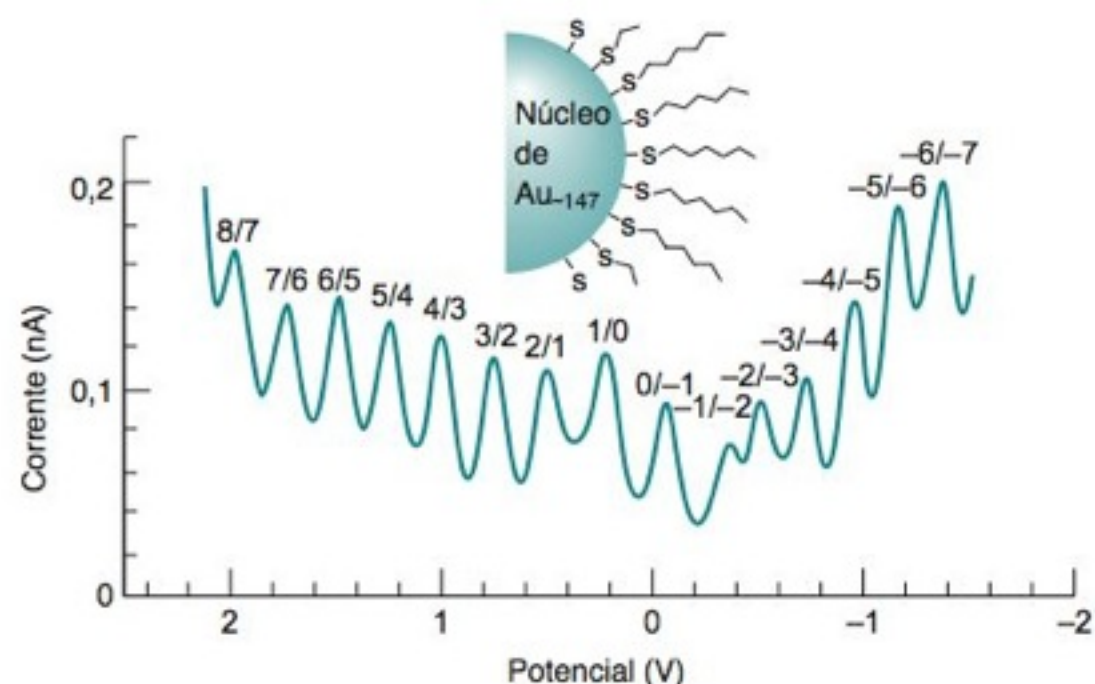


Eletrodos de tamanho suficientemente pequeno podem ser alojados dentro de uma célula viva. Uma fibra de carbono revestida por um polímero isolante fornece eletrodo de trabalho com 1 μm de diâmetro. O carbono é facilmente obstruído pela adsorção de moléculas orgânicas dentro das células vivas, por isso se faz uma deposição eletrolítica de uma fina camada de Pt ou Au sobre a superfície exposta do carbono. O eletrodo metalizado é limpo *in situ* (dentro da célula durante um experimento) por um pulso de potencial anódico, que desorve as espécies que se encontram presas à superfície e forma uma camada de óxido no metal. Em seguida, um pulso catódico reduz o óxido.²⁹

A Figura 16-30 mostra um microeletrodo de fibra de carbono revestido com uma membrana trocadora de cátions, chamada Nafion. Esta membrana possui cargas negativas fixas. Os cátions difundem-se rapidamente através da membrana, porém os ânions são excluídos. Este eletrodo pode ser usado para medir a concentração do neurotransmissor catiônico dopamina em um cérebro de rato.³⁰ O íon ascorbato, negativamente carregado, que normalmente interfere na análise da dopamina, é excluído pelo Nafion. A resposta à dopamina é 1 000 vezes maior do que ao ascorbato na mesma concentração.

A Figura 16-31 mostra uma aplicação de um arranjo de microeletrodos em biologia. Células de uma cepa denominada feocromocitoma PC 12, derivadas de um tumor da glândula adrenal, liberam dopamina quando estimuladas pelo cátion K^+ . Existem neurotransmissores localizados em pequenos compartimentos intracelulares denominados *vesículas*. Para liberar seu conteúdo para fora da célula, as vesículas unem-se com a membrana celular e abrem-se. Esse processo é chamado *exocitose*. O arranjo de microeletrodos consiste em sete fibras paralelas de carbono de diâmetro 5 μm inseridos em um capilar de vidro próximos a uma ponta fina. Cada fibra de carbono na Figura 16-31a é um eletrodo de trabalho independente que pode mostrar uma região de diâmetro aproximado de 5 μm . A Figura 16-31b mostra o eletrodo pressionado contra uma célula isolada, distorcendo-a na forma de um foice. No momento em que, a partir da micropipeta à esquerda da Figura 16-31b, uma solução de KCl 0,1 M é injetada no meio, a célula libera a dopamina em eventos exocitóticos discretos. A Figura 16-31c mostra os traços dos eletrodos A a G ao

FIGURA 16-29 Voltamograma de nanopartículas de ouro (Au_{147} , cobertas com ~50 moléculas de hexanotiol) em solução de 1,2-dicloroetano, obtido com um eletrodo de trabalho de Pt com 25 μm de diâmetro. As nanopartículas apresentam estados de oxidação de -7 a $+8$ sobre a faixa de potencial dessa varredura. O eletrólito suporte é uma solução de $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]^-$. O potencial foi medido contra um eletrodo de "quase referência" de fio de prata, cujo potencial é $\sim 0,1$ V contra $\text{Ag} | \text{AgCl}$. [De B. M. Quinn, P. Liljeroth, V. Ruiz, T. Laaksonen e K. Kontturi, "Electrochemical Resolution of 15 Oxidation States for Monolayer Protected Gold Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6644.]



longo de 16 min durante o qual a solução de KCl foi injetada a cada 45 s. Todos os traços são diferentes, indicando que diferentes partes da superfície celular respondem de forma diferente. Por exemplo, as áreas próximas aos eletrodos F e G são “frias” nos primeiros 8 min – com pouca liberação de dopamina. Algo muda após 8 min, e essas duas áreas se tornam “quentes”.

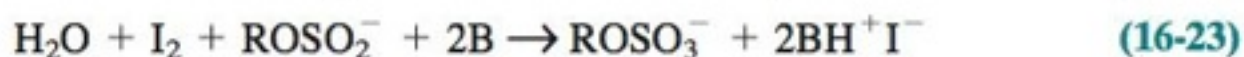
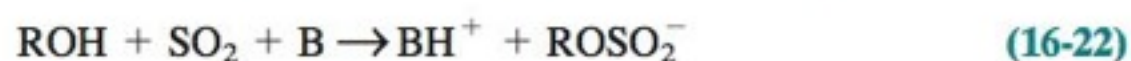
16-6 Titulação de H₂O pelo Método de Karl Fischer

A **titulação de Karl Fischer**,³¹ que permite determinar o teor de água residual em óleos de transformadores, solventes puros, alimentos, polímeros e muitas outras substâncias, é um procedimento realizado cerca de 500 000 vezes ao dia.³² A titulação é geralmente conduzida pela liberação do titulante a partir de uma bureta automática ou por geração coulométrica desse titulante. O procedimento por volumetria tende a ser mais apropriado para quantidades maiores de água (embora possa detectar valores tão baixos como ~1 mg de H₂O), e o procedimento coulométrico é adequado para baixos teores de água.

O procedimento coulométrico se acha ilustrado na Figura 16-32, onde o compartimento principal da célula de titulação contém uma solução anódica mais a amostra desconhecida. O compartimento menor à esquerda possui um eletrodo interno de Pt imerso em uma solução catódica e um eletrodo externo de Pt imerso na solução anódica do compartimento principal. Os dois compartimentos estão separados por uma membrana permeável a íons. Na parte direita da figura existe um par de eletrodos de Pt, que é utilizado para detecção do ponto final da titulação.

A solução do anodo contém um álcool, uma base, SO₂, I⁻ e, possivelmente, outros solventes orgânicos. O metanol e o dietilenoglicolmonometiléter (CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH) são exemplos de álcoois normalmente usados. Bases comuns são o imidazol e a dietanolamina. A mistura de solventes orgânicos pode conter clorofórmio, formamida ou outros solventes. A tendência é evitarmos solventes clorados, devido aos seus riscos ambientais. Quando analisamos substâncias apolares, como óleo de transformador, uma quantidade suficiente de solvente, por exemplo clorofórmio, deve ser usada para tornarmos a reação homogênea. Se o meio não estiver homogêneo, a umidade retida em emulsões oleosas se torna inacessível. (Uma *emulsão* é uma fina suspensão das gotículas de uma fase líquida em outro líquido.)

O anodo na parte inferior à esquerda da Figura 16-32 gera I₂ pela oxidação de I⁻. Na presença de H₂O ocorrem reações entre o álcool (ROH), a base (B), SO₂ e I₂.



A reação global é a oxidação do SO₂ pelo I₂, com a formação de ROSO₃⁻. Um mol de I₂ é consumido para cada mol de H₂O quando o solvente é o metanol. Em outros solventes, a estequiometria pode ser mais complexa.³²

Em um procedimento usual, o compartimento principal na Figura 16-32 é preenchido com a solução anódica, e o gerador coulométrico é preenchido com a solução catódica,

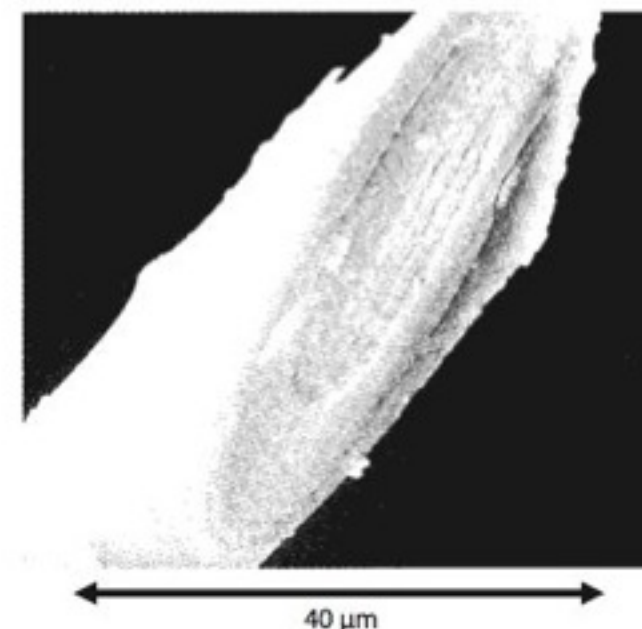
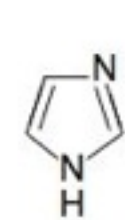
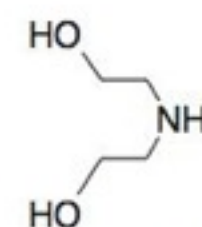


FIGURA 16-30 Imagem de microscopia eletrônica da ponta de um eletrodo de fibra de carbono recoberto com Nafion. O carbono dentro do eletrodo tem um diâmetro de 10 μm. O Nafion permite a passagem de cátions, mas impede a passagem de ânions. [Foto: Cortesia de R. M. Wightman. De R. M. Wightman, L. J. May e A. C. Michael, "Detection of Dopamine Dynamics in the Brain", *Anal. Chem.* **1988**, 60, 769A.]



Imidazol



Dietanolamina

O pH é mantido na faixa de 4 a 7. Acima de pH 8 ocorrem reações paralelas que são não estequiométricas. Abaixo de pH 3 a reação se torna muito lenta.

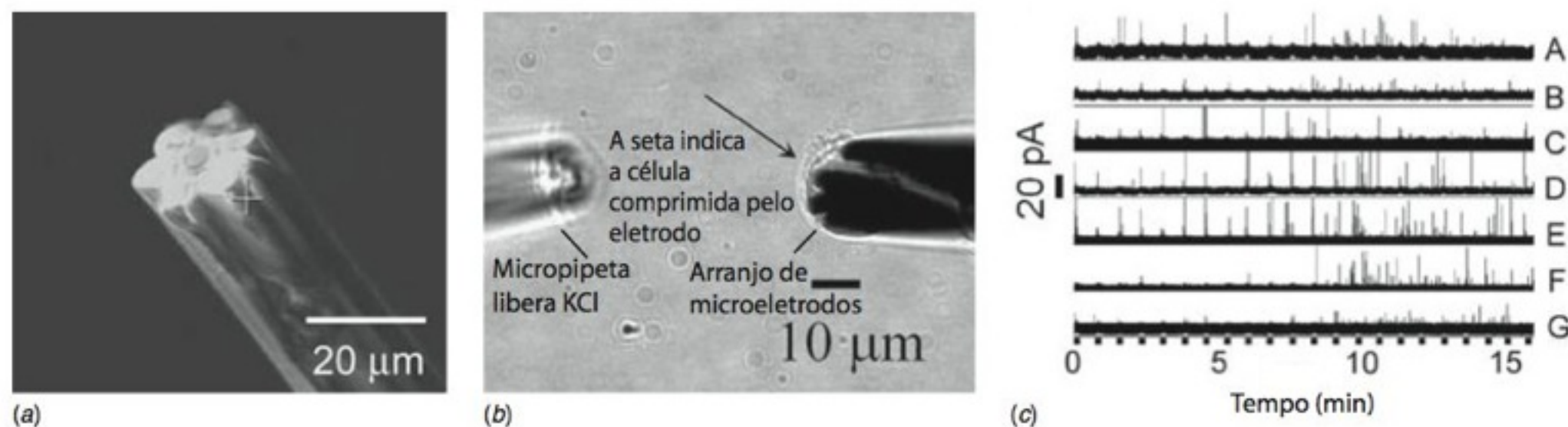
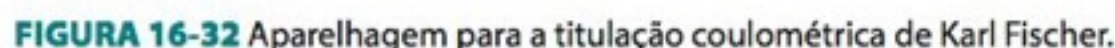


FIGURA 16-31 (a) Arranjo de microeletrodos de fibra de carbono com sete eletrodos. (b) Arranjo de microeletrodo (direita) pressionado contra uma célula PC 12, distorcendo-a na forma de uma foice. A micropipeta à esquerda é usada para liberar solução de KCl 0,1 M para estimular a liberação da dopamina pela célula. A figura não mostra a presença de um eletrodo de referência/auxiliar Ag | AgCl. (c) Traços amperométricos provenientes de todos os sete eletrodos durante a liberação exocitótica do neurotransmissor. [De B. Zhang, K. L. Adams, S. J. Luber, D. J. Eves, M. L. Heien e A. G. Ewing, "Spatially and Temporally Resolved Single-Cell Exocytosis Utilizing Individually Addressable Carbon Microelectrode Arrays", *Anal. Chem.* **2008**, 80, 1394.]



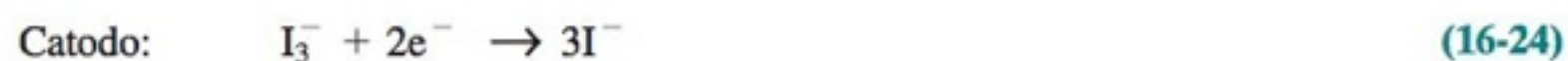
CCCCN1CCCC1 + HCl + H2O

CAPÍTULO 16

desconhecidas, subtrai-se este branco da umidade total titulada. Este procedimento pode gerar resultados bastante confiáveis.

Teste a Você Mesmo A quantidade observada de H_2O em 20,33 mg de uma amostra desconhecida foi de 888,8 μg . Faça a correção e determine a porcentagem e a massa de H_2O na amostra desconhecida. (**Resposta:** 4,27%)

Uma medida **bipotenciométrica** é a forma mais comum de detectarmos o ponto final de uma titulação de Karl Fischer. O circuito detector mantém uma *corrente constante* (geralmente de 5 ou 10 μA), entre os dois eletrodos de detecção à direita na Figura 16-32, enquanto mede o potencial necessário para sustentar a corrente. Antes do ponto de equivalência, a solução contém I^- , mas pouco I_2 (consumido na Reação 16-23 com a mesma rapidez com que é gerado pelo coulômetro). Para manter uma corrente de 10 μA , o potencial do catodo deve ser suficientemente negativo para reduzir algum componente presente no solvente. No ponto de equivalência, o excesso de I_2 aparece subitamente, e a corrente pode ser transportada em um potencial muito baixo pelas Reações 16-24 e 16-25. A queda abrupta de potencial determina o ponto final.



A tendência na instrumentação coulométrica para a titulação de Karl Fischer é a eliminação do compartimento isolado do catodo na Figura 16-32, a fim de reduzir o tempo de condicionamento necessário antes da análise das amostras, e para eliminar entupimentos da membrana.³³ O desafio é minimizar a interferência por produtos da reação catódica.

Os pontos finais nas titulações de Karl Fischer tendem a se deslocar devido a reações químicas lentas e à lenta admissão da água, a partir do ar, para dentro da célula. Alguns instrumentos medem a velocidade com a qual o I_2 deve ser gerado, de modo a manter o ponto final, e comparam essa velocidade com aquela que foi medida antes da amostra ter sido adicionada. Outros instrumentos permitem que se estabeleça um tempo de “permanência do ponto final”, normalmente, de 5 a 60 s, durante o qual o potencial do detector deve permanecer estável de modo a definir claramente o ponto final.

Um estudo de comparação interlaboratorial de exatidão e precisão do procedimento coulométrico identificou fontes de erro sistemático.³⁴ Em alguns laboratórios, tanto os instrumentos estavam inexatos como os analistas não mediram a quantidade de padrões com exatidão. Em outros casos, o solvente não era apropriado. Existem reagentes comerciais destinados à análise por Karl Fischer. Os reagentes recomendados pelo fabricante do instrumento devem ser utilizados para aquele instrumento.

Termos Importantes

amalgama	coulomb	eletrodo polarizável	potencial de queda ôhmica
ampère	coulometria	eletrólise	potenciostato
amperometria	deposição em subpotencial	eletrólise em potencial controlado	sobretensão
análise eletrogravimétrica	despolarizador	espécie eletroativa	titulação bipotenciométrica
análise por esgotamento (remoção)	dupla camada elétrica	mediador	titulação coulométrica
biossensor	eletrodo de Clark	onda polarográfica	titulação de Karl Fischer
contraeletrodo	eletrodo de disco rotatório	polarização de concentração	voltametria
corrente capacitiva	eletrodo de referência	polarografia	voltametria cíclica
corrente de difusão	eletrodo de trabalho	polarografia por amostragem de corrente	voltametria de onda quadrada
corrente faradaica	eletrodo gotejante de mercúrio	potencial de meia-onda	voltamograma
corrente residual	eletrodo não polarizável		

Na eletrólise, uma reação química é forçada a ocorrer por meio da passagem de uma corrente elétrica através da célula eletrolítica. O número de mols de elétrons que fluem através da célula é dado por It/F , onde I é a corrente, t é o tempo e F é a constante de Faraday. O valor do potencial que deve ser aplicado a uma célula eletrolítica é $E = E(\text{catodo}) - E(\text{anodo}) - IR$ – sobretensões.

1. A sobretensão é o potencial necessário para vencer a energia de ativação de uma reação de eletrodo. Uma sobretensão mais elevada é necessária para que uma reação ocorra com uma velocidade maior.
2. O potencial de queda ôhmica ($= IR$) é o potencial necessário para vencer a resistência interna da célula eletrolítica.
3. A polarização de concentração ocorre quando a concentração da espécie eletroativa próxima a um eletrodo não é a mesma que no seio da solução. A polarização de concentração está incluída nos termos $E(\text{catodo})$ e $E(\text{anodo})$.

Sobretensão, potencial de queda ôhmica e polarização de concentração sempre se opõem à reação desejada e fazem com que seja necessária a aplicação de um potencial maior para que a eletrólise ocorra.

Uma eletrólise com potencial controlado é feita em uma célula com três eletrodos, onde o potencial do eletrodo de trabalho é medido contra um eletrodo de referência, por onde flui uma corrente desprezível. A corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo (eletrodo auxiliar).

Em uma análise eletrogravimétrica, o analito é depositado sobre um eletrodo, cujo aumento de massa é então determinado. Com um potencial constante em uma célula com dois eletrodos, a eletrólise não é muito seletiva porque o potencial do eletrodo de trabalho varia durante o decorrer da reação.

Na coulometria, medimos o número de mols de elétrons necessários para que uma reação química ocorra. Nas titulações coulométricas (corrente constante), o tempo necessário para completar a reação é uma medida do número de elétrons consumidos. A coulometria com potencial controlado é mais seletiva do que a coulometria de corrente constante, porém é mais lenta. A determinação do número de elétrons consumidos na reação é feita pela integração da curva de corrente contra o tempo.

Na amperometria, a corrente elétrica no eletrodo de trabalho é proporcional à concentração do analito. Um monitor amperométrico de glicose produz H_2O_2 pela oxidação enzimática da glicose, e o H_2O_2 é então medido pela oxidação em um eletrodo. Um mediador pode ser usado para facilitar a transferência de elétrons entre o eletrodo e o analito. Um monitor coulométrico de glicose mede o número de elétrons liberados pela oxidação de toda a glicose contida em uma pequena amostra de sangue. A “instalação elétrica” de uma enzima e de um mediador em um monitor de glicose aumenta o sinal oriundo da reação desejada e reduz a corrente de fundo (*background*) decorrente da difusão do mediador para o contraeletrodo.

A voltametria é um conjunto de métodos onde observamos a dependência da corrente em relação ao potencial aplicado no eletrodo de trabalho. A polarografia é um conjunto de técnicas de voltametria que utilizam o eletrodo gotejante de mercúrio. Este eletrodo produz resultados reprodutíveis porque a sua superfície exposta é sempre renovada. O eletrodo de Hg é especialmente útil para reduções, pois a elevada sobretensão para a redução do H^+ sobre o Hg impede a interferência proveniente da redução do H^+ . Os processos de oxidação são normalmente estudados com outros tipos de eletrodo porque o Hg é facilmente oxidado. Em análises quantitativas, a corrente de difusão é proporcional à concentração do analito, caso exista uma concentração suficiente de um eletrólito suporte. O potencial de meia-onda é característico de um determinado analito em um determinado meio.

A voltametria por amostragem de corrente utiliza um potencial elétrico definido por uma função escalonada e as medidas são feitas com sucessivas gotas estáticas de Hg. Esperando-se 1 segundo depois de cada incremento escalonado de potencial, a corrente capacitiva é praticamente nula e temos ainda uma substancial quantidade de corrente faradaica oriunda da reação redox.

A voltametria de onda quadrada apresenta maior sensibilidade devido ao formato de seus picos, correspondentes a uma primeira derivada. Para tal, o potencial aplicado na célula vem a ser definido como uma onda quadrada superposta a uma rampa de potencial escalonada. A cada pulso catódico se intensifica a redução de analito na superfície do eletrodo. Durante o pulso anódico, o analito reduzido volta a ser oxidado. O voltamograma é a diferença entre as correntes catódicas e as correntes anódicas. A voltametria por onda quadrada permite a realização de medidas rápidas em tempo real, o que não é possível com outros métodos eletroquímicos.

Técnicas de esgotamento (de remoção) são a forma mais sensível de voltametria. Na polarografia por esgotamento (remoção) anódico, o analito é concentrado dentro de uma única gota de mercúrio por redução em um potencial fixo, em um tempo fixo. O potencial é então deslocado para um valor mais positivo e a corrente é medida quando o analito é novamente oxidado. Na voltametria cíclica, é aplicado um potencial com forma de onda triangular, e os processos catódicos e anódicos são observados em sequência. Os microeletrodos cabem em pequenos ambientes e suas pequenas correntes permitem que eles sejam utilizados em meios resistivos, não aquosos. Sua baixa capacitância aumenta a sensibilidade das medidas, diminuindo a corrente capacitiva, o que permite varreduras de potencial muito rápidas, compatíveis com o estudo de espécies com tempo de vida muito curto.

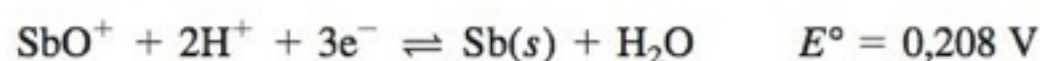
A titulação de água pelo método de Karl Fischer utiliza uma bureta para liberar o reagente ou a coulometria para produzi-lo. Na detecção do ponto final, por meio de bipotenciometria, medimos o potencial necessário para manter uma corrente constante entre dois eletrodos de Pt. No ponto de equivalência ocorre uma mudança abrupta de potencial, quando um dos constituintes de um par redox é formado ou destruído.

Exercícios

16-A. Uma solução diluída de Na_2SO_4 é eletrolisada com um par de eletrodos planos de Pt em uma densidade de corrente de 100 A/m^2 , sendo a corrente de $0,100 \text{ A}$. Os produtos da eletrólise são $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ a $1,00 \text{ bar}$. Calcule o potencial necessário, se a resistência da célula é $2,00 \Omega$ e não existe polarização de con-

centração. Qual seria o potencial necessário caso os eletrodos de Pt fossem substituídos por eletrodos de Au?

16-B. (a) Em que potencial do catodo se iniciará a deposição de $\text{Sb}(\text{s})$, em pH 0,00, a partir de uma solução de $\text{SbO}^+ 0,010 \text{ M}$? Expresse o valor do potencial contra o E.P.H. e contra o eletrodo de $\text{Ag} | \text{AgCl}$.

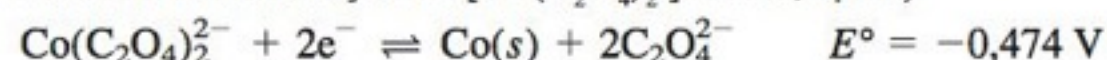


(b) Qual a porcentagem de Cu^{2+} 0,10 M que pode ser reduzida eletroliticamente a Cu(s) antes que o SbO^+ 0,010 M, na mesma solução, comece a ser reduzido em pH 0,00?

16-C. Calcule o potencial do catodo (contra o E.C.S.) necessário para reduzir a concentração de cobalto(II) a 1,0 μM em cada uma das soluções a seguir. Em cada caso, o Co(s) é o produto da reação.

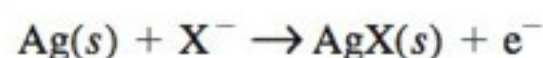
(a) HClO_4 0,10 M

(b) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0,10 M (Nesta questão, desejamos saber em que potencial a concentração de $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ será 1,0 μM .)



(c) EDTA 0,10 M em pH 7,00 (Nesta questão, desejamos saber em que potencial a concentração de $[\text{CoEDTA}]^{2-}$ será 1,0 μM .)

16-D. Íons capazes de reagir com o Ag^+ podem ser determinados eletrogravimetricamente pela deposição em um anodo de trabalho de prata:

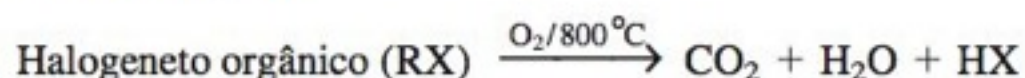


(a) Qual será a massa final de um anodo de prata usado para eletrolisar 75,00 mL de uma solução de KSCN 0,023 80 M, se a massa inicial do anodo é de 12,463 8 g?

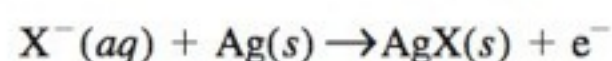
(b) Qual o potencial de eletrólise (contra o E.C.S.) em que o AgBr(s) será depositado a partir de uma solução de Br^- 0,10 M? (Considere desprezível o fluxo de corrente, de modo que não existe potencial de queda ôhmica, polarização de concentração ou sobretensão.)

(c) É teoricamente possível separarmos, por eletrólise com potencial controlado, 99,99% de KI 0,10 M de KBr 0,10 M?

16-E. Há muitas décadas que o cloro tem sido usado na esterilização de águas potáveis. Um efeito colateral desse tratamento é a reação do cloro com impurezas orgânicas formando compostos organoclorados, muitos dos quais são tóxicos. O monitoramento de halogeneto orgânico total (sigla em inglês TOX) tornou-se rotineiro para muitas empresas distribuidoras de água. Um procedimento-padrão para a determinação do TOX consiste em passar a água por um leito de carvão ativado, que retém os compostos orgânicos. O carvão é então queimado, formando halogenetos de hidrogênio:



O HX é então absorvido em água e determinado por meio de uma titulação coulométrica automática com um anodo de prata:



Quando 1,00 L de água potável foi analisado, foi necessário aplicar uma corrente de 4,23 mA durante 387 s. Um branco, preparado oxidando carvão, necessitou de uma corrente de 4,23 mA por 6 s. Expresse o TOX da água potável em número de μmol de halogênio/L. Se todo halogênio for o cloro, expresse o valor de TOX em μg de Cl/L .

16-F. O Cd^{2+} foi usado como padrão interno na análise de Pb^{2+} por polarografia de onda quadrada. O Cd^{2+} produz uma onda de redução em $-0,60 (\pm 0,02) \text{ V}$ e o Pb^{2+} produz uma

onda de redução em $-0,40 (\pm 0,02) \text{ V}$. Inicialmente, verificou-se que a razão entre as alturas dos picos é proporcional à razão entre as concentrações dos íons em toda faixa utilizada no experimento. A seguir podemos ver os resultados obtidos para misturas de composição conhecida e de composição desconhecida:

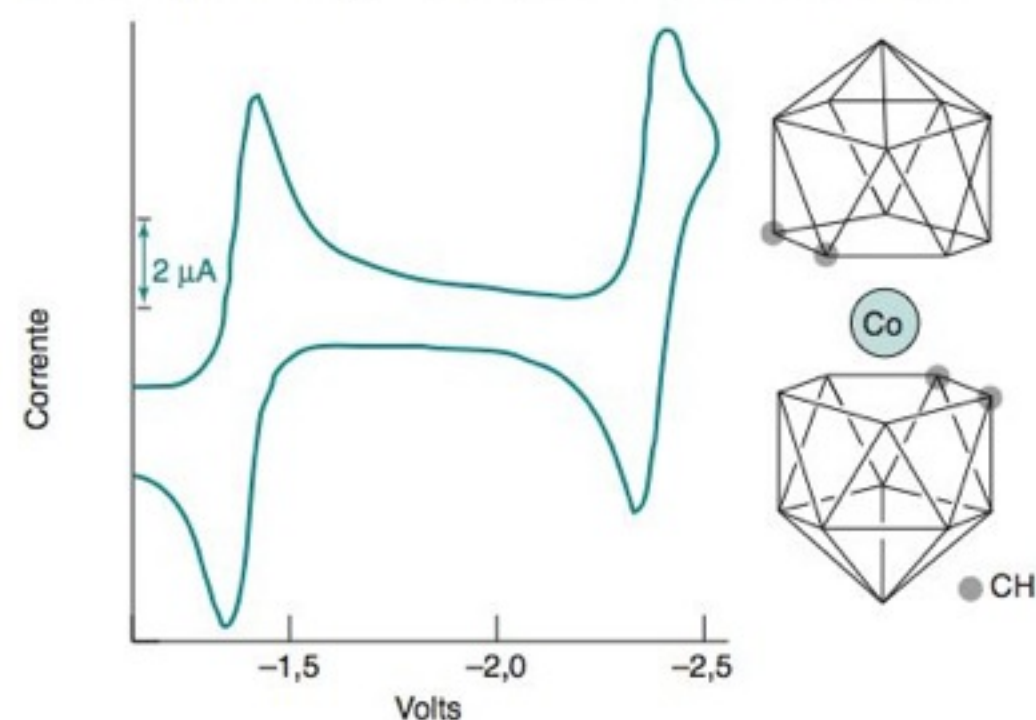
Analito	Concentração (M)	Corrente (μA)
<i>Conhecida</i>		
Cd^{2+}	$3,23 (\pm 0,01) \times 10^{-5}$	$1,64 (\pm 0,03)$
Pb^{2+}	$4,18 (\pm 0,01) \times 10^{-5}$	$1,58 (\pm 0,03)$
<i>Desconhecida + Padrão Interno</i>		
Cd^{2+}	?	$2,00 (\pm 0,03)$
Pb^{2+}	?	$3,00 (\pm 0,03)$

A mistura desconhecida foi preparada misturando-se 25,00 ($\pm 0,05$) mL de solução desconhecida (contendo apenas Pb^{2+}) e 10,00 ($\pm 0,05$) mL de uma solução de Cd^{2+} $3,23 (\pm 0,01) \times 10^{-4} \text{ M}$, diluindo-se a mistura a 50,00 ($\pm 0,05$) mL.

(a) Determine a concentração de Pb^{2+} na mistura desconhecida não diluída, sem considerar as incertezas.

(b) Determine a incerteza absoluta para a resposta (a).

16-G. Considere o voltamograma cíclico do um composto do Co^{3+} , $\text{Co}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2^-$. Sugira uma reação química que seja a responsável por cada onda que aparece na figura a seguir. As reações são reversíveis? Quantos elétrons estão envolvidos em cada etapa? Esboce os polarogramas por amostragem de corrente e de onda quadrada que são esperados para este composto.



Voltamograma cíclico do $\text{Co}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2^-$. [De: W. E. Geiger, Jr., W. L. Bowden e N. El Murr, "An Electrochemical Study of the Protonation Site of the Cobaltocene Anion and Cyclopentadienylcobalt(I) Dicarbollides", *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2358.]

$E_{1/2}$ (V contra o E.C.S.)	I_{pa}/I_{pc}	$E_{pa} - E_{pc}$ (mV)
-1,38	1,01	60
-2,38	1,00	60

16-H. Em uma análise de teor de umidade, pelo método coulométrico de Karl Fischer, 25,00 mL de metanol puro "seco" necessitaram de 4,23 C para gerar I_2 suficiente para reagir com a água residual existente no metanol. Uma suspensão de 0,8476 g de um material polimérico, finamente dividido, em 25 mL do mesmo metanol "seco", necessitou de 63,16 C. Determine a porcentagem em massa de H_2O no polímero.

Fundamentos da Eletrólise

16-1. Na figura a seguir vemos o comportamento dos catodos de Pt e Ag onde ocorre a redução de H_3O^+ a $\text{H}_2(\text{g})$. Explique por que as duas curvas não se superpõem.

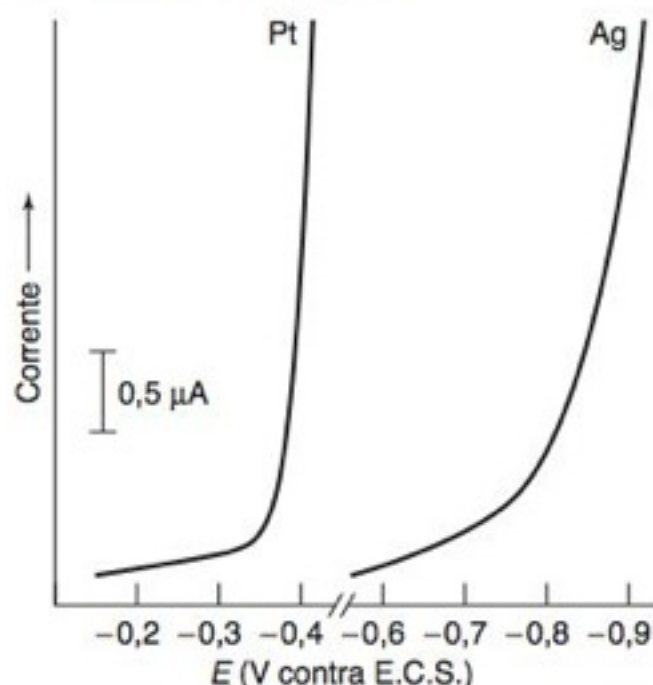
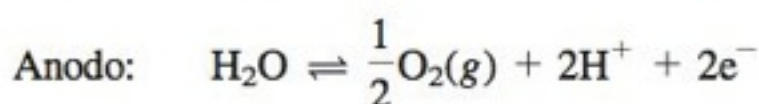
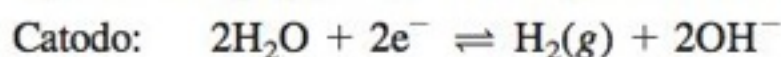


Gráfico de corrente contra potencial elétrico para eletrodos de Pt e Ag em solução aquosa de H_2SO_4 , livre de O_2 , cujo pH foi ajustado para 3,2. [De D. Marín, F. Mendicuti e C. Teijeiro, "An Electrochemistry Experiment: Hydrogen Evolution Reaction on Different Electrodes", *J. Chem. Ed.* **1994**, 71, A277.]

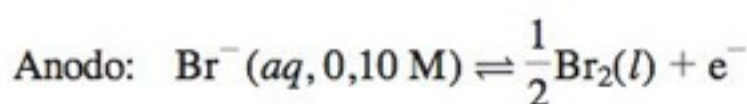
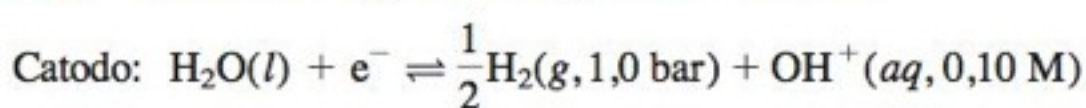
16-2. Quantas horas são necessárias para que 0,100 mol de elétrons passem por um circuito, se o valor da corrente é 1,00 A?

16-3. A energia livre-padrão para a formação de $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ a partir de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ é $\Delta G^\circ = +237,13 \text{ kJ}$. As reações são:



Calcule o valor do potencial-padrão (E°) necessário para decompor a água em seus elementos por eletrólise. Qual o significado da palavra *padrão* nesta pergunta?

16-4. Considere as seguintes reações de eletrólise.



(a) Calcule o potencial que deve ser aplicado para que a reação global ocorra se a corrente é desprezível.

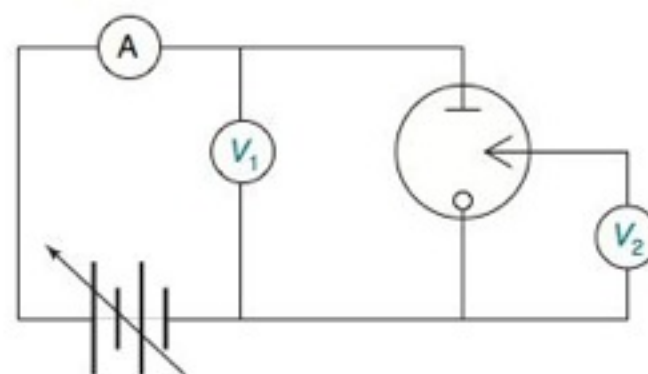
(b) Suponha que a célula tenha uma resistência de 2,0 V e que passe por ela uma corrente constante de 100 mA. Que potencial será necessário para superar a resistência da célula? Este é o potencial de queda ôhmica.

(c) Suponha que a reação anódica tenha uma sobretensão de 0,20 V e que a sobretensão do catodo seja de 0,40 V. Qual o potencial necessário para superar esses efeitos conjuntamente com os potenciais previstos em (a) e (b)?

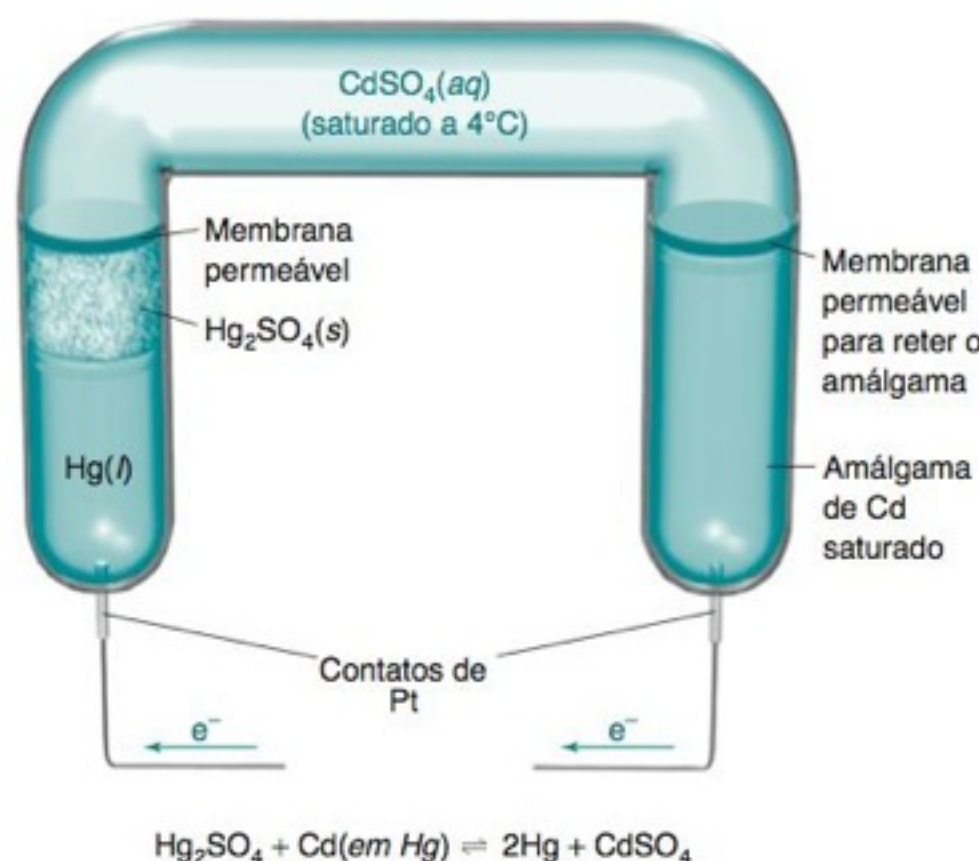
(d) Suponha que exista polarização de concentração. A concentração de OH^- , na superfície do catodo, aumenta para 1,0 M e a concentração de Br^- , na superfície do anodo, diminui para 0,010 M. Qual o potencial necessário para superar esses efeitos conjuntamente com os potenciais previstos em (b) e (c).

16-5. Qual o potencial, V_1 ou V_2 , no esquema a seguir, que é constante durante uma eletrólise com potencial controlado?

Quais são os eletrodos de trabalho, auxiliar contraeletrodo e de referência no esquema?



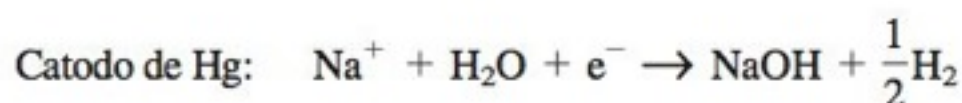
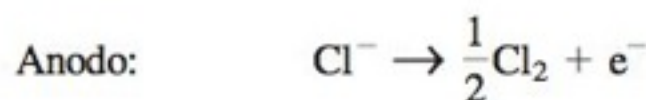
16-6. A pilha de Weston mostrada a seguir é um padrão de potencial elétrico muito estável, que era usado antigamente em potenciômetros. (O potenciômetro compara um valor de um potencial desconhecido com o do padrão. Ao contrário das condições deste problema, muito pouca corrente deve ser retirada da pilha caso ela venha a ser um padrão exato de potencial.)



(a) Quanto trabalho (J) pode ser realizado pela pilha de Weston, quando o seu potencial é de 1,02 V e 1,00 mL de Hg (massa específica = 13,53 g/mL) é depositado?

(b) Se a pilha fornece corrente para um resistor de 100 Ω , que dissipa o calor com uma velocidade de 0,209 J/min, quantos gramas de Cd serão oxidados a cada hora? (Esta parte do problema não precisa ser consistente com o item (a). Neste caso o potencial deixa de ser 1,02 V.)

16-7. O processo cloro-álcali,³⁵ onde a água do mar é eletrolisada para produzir Cl_2 e NaOH , vem a ser, depois da produção de alumínio, o segundo processo eletrolítico comercial mais importante.



Uma membrana semipermeável de Nafion (Seção 16.5), resistente ao ataque químico, separa os compartimentos anódico e catódico da célula eletrolítica. O lado aniônico da membrana é permeável a íons Na^+ , mas não a ânions. O compartimento catódico é inicialmente cheio com água pura, e o compartimento anódico contém água do mar tratada para eliminar os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Explique como a membrana permite obtermos NaOH isento de NaCl .

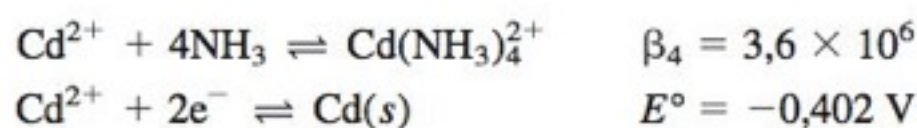
16-8. A bateria ácida de chumbo dos automóveis é composta por seis células em série, cada uma delas fornecendo um potencial próximo a 2,0 V, e um total de 12 V quando a bateria está descarregando. A recarga da bateria necessita de ~2,4 V por célula, ou ~14 V para toda a bateria.³⁶ Explique essas observações com base na Equação 16-6.

Análises Eletrogravimétricas

16-9. Uma amostra desconhecida, pesando 0,326 8 g, contendo lactato de chumbo, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2)_2$ (MF 385,3), além de material inerte, foi eletrolisada produzindo 0,111 1 g de PbO_2 (MF 239,2). O PbO_2 depositou-se no anodo ou no catodo? Determine a porcentagem em massa do lactato de chumbo presente na amostra.

16-10. Uma solução contendo Sn^{2+} foi eletrolisada de modo a reduzi-lo a $\text{Sn}(s)$. Admitindo que não existe polarização de concentração, calcule o potencial do catodo (contra o E.C.S.) necessário para reduzir a concentração do Sn^{2+} a $1,0 \times 10^{-8}$ M. Qual seria o potencial se fizéssemos o cálculo contra o E.P.H. em vez do E.C.S.? Se existisse polarização de concentração, o potencial tornar-se-ia mais positivo ou mais negativo?

16-11. Admitindo fluxo de corrente desprezível, qual o potencial do catodo (contra o E.C.S.) necessário para reduzir 99,99% do $\text{Cd}(\text{II})$ presente em uma solução de $\text{Cd}(\text{II})$ 0,10 M em amônia 1,0 M? Considere as reações a seguir e suponha que praticamente todo o $\text{Cd}(\text{II})$ se encontra na forma de $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.



16-12. Eficiência de eletrodeposição.³⁷ Níquel foi depositado eletroliticamente sobre um eletrodo de carbono a partir de um banho contendo 290 g/L de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 g de $\text{B}(\text{OH})_3$ e 8 g/L de NaCl , sob um potencial de -1,2 V contra $\text{Ag} | \text{AgCl}$. A mais importante reação paralela é a redução do H^+ a H_2 . Em um experimento, um eletrodo de carbono de massa 0,477 5 g antes da deposição passou a ter uma massa de 0,479 8 g após a passagem de 8,082 C através do circuito. Qual a porcentagem da corrente destinada à reação $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(s)$?

Coulometria

16-13. Explique como funciona o detector amperométrico de ponto final da Figura 16-8?

16-14. Qual a função de um mediador?

16-15. A sensibilidade de um coulômetro depende de sua capacidade de fornecer o seu menor valor de corrente em um mínimo de tempo. Suponhamos que 5 mA podem ser fornecidos em 0,1 s.

(a) Quantos mols de elétrons são fornecidos por 5 mA durante 0,1 s?

(b) Quantos mililitros de uma solução 0,01 M de um agente redutor que transfere dois elétrons são necessários para suprir o mesmo número de elétrons?

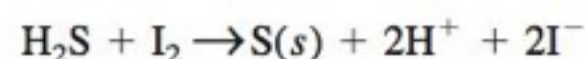
16-16. No experimento da Figura 16-8 foram necessários 5,32 mA durante 964 s para a reação completa de uma alíquota de 5,00 mL de uma amostra desconhecida contendo ciclo-hexeno.

(a) Quantos mols de elétrons passaram através da célula?

(b) Quantos mols de ciclo-hexeno reagiram?

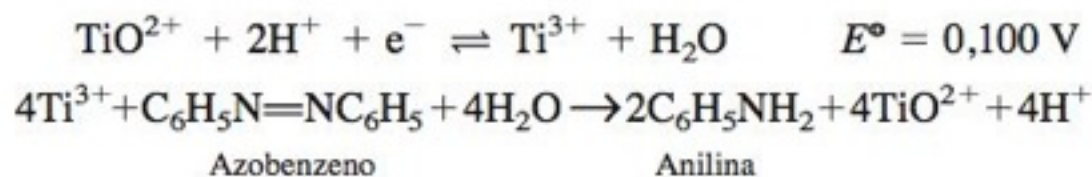
(c) Qual a molaridade do ciclo-hexeno na amostra desconhecida?

16-17. O $\text{H}_2\text{S}(aq)$ pode ser analisado pela titulação com I_2 produzido por coulometria.



A 50,00 mL de uma amostra foram adicionados 4 g de KI. A eletrólise, com uma corrente de 52,6 mA, demorou 812 s para se completar. Calcule, em mg/mL, a concentração de H_2S na amostra.

16-18. O íon Ti^{3+} é gerado em uma solução de HClO_4 0,10 M para ser usado na redução coulométrica do azobenzeno.



No contraeletrodo, a água é oxidada e o O_2 é liberado numa pressão de 0,20 bar. Os dois eletrodos da célula são de Pt polida e cada um deles possui uma área superficial total de 1,00 cm^2 . A velocidade de redução do azobenzeno é de 25,9 nmol/s, e a resistência da solução, entre os eletrodos geradores, é de 52,4 Ω .

(a) Calcule a densidade da corrente (A/m^2) na superfície do eletrodo. Use a Tabela 16-1 para estimar a sobretensão para a liberação de O_2 .

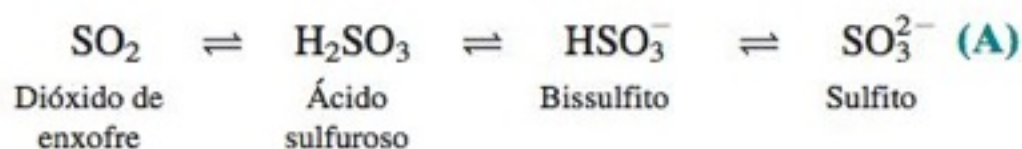
(b) Calcule o potencial do catodo (contra o E.P.H.) admitindo que a $[\text{TiO}^{2+}]_{\text{superfície}} = [\text{TiO}^{2+}]_{\text{solução}} = 0,050 \text{ M}$ e que a $[\text{Ti}^{3+}]_{\text{superfície}} = 0,10 \text{ M}$.

(c) Calcule o potencial do anodo (contra o E.P.H.).

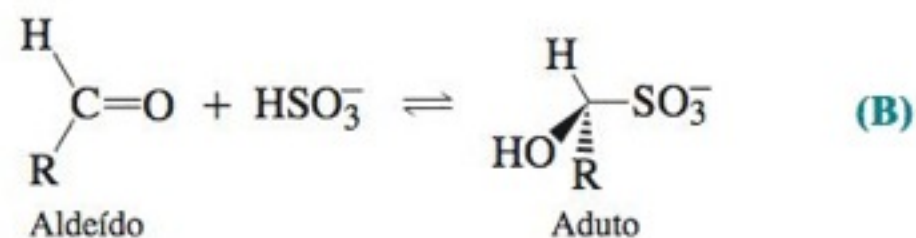
(d) Que potencial total deve ser aplicado?

16-19. Em uma determinação muito precisa do valor da constante de Faraday, um anodo de prata pura foi oxidado a Ag^+ por meio de uma corrente constante de 0,203 639 0 ($\pm 0,000$ 000 4) A durante 18.000,075 ($\pm 0,010$) s, ocorrendo uma perda de massa de 4,097 900 ($\pm 0,000$ 003) g no anodo. Sabendo-se que o valor da massa atômica da Ag é 107,868 2 ($\pm 0,000$ 2), determine o valor da constante de Faraday e a sua incerteza.

16-20. Titulação coulométrica de sulfito em vinho.³⁸ O dióxido de enxofre é adicionado como conservante a muitos alimentos. Em solução aquosa existem as seguintes espécies em equilíbrio:



O bissulfito reage com aldeídos nos alimentos em pH próximo à neutralidade:



O sulfito é liberado do aduto em NaOH 2 M, e pode ser analisado por meio de sua reação com I_2 , produzindo I^- e sulfato. É necessário um excesso de I_2 para que a reação seja quantitativa.

A seguir descreve-se um procedimento coulométrico para análise de sulfito total em vinho branco. O sulfito total compreende todas as espécies na Reação (A) e o aduto na Reação

(B). O uso de vinho branco permite que vejamos a coloração do complexo goma de amido-iodo no ponto final.

1. Misture 9,00 mL de vinho e 0,8 g de NaOH, diluindo a 100 mL. O NaOH libera o sulfito de seus adutos orgânicos.
2. Gere I_3^- no eletrodo de trabalho (o anodo), passando uma corrente conhecida por um tempo determinado, através da célula na Figura 16-9. A célula contém 30 mL de tampão acetato (pH 3,7) e KI 0,1 M. A reação no compartimento catódico é a redução da H_2O a $H_2 + OH^-$. O vidro sinterizado retarda a difusão do OH^- para o compartimento principal, onde reagiria com o I_3^- produzindo IO^- .
3. Gere I_3^- no anodo com uma corrente de 10,00 mA por 4,00 min.
4. Injete 2,000 mL da solução contendo vinho/NaOH na célula. O sulfito reage com I_3^- deixando um excesso deste último.
5. Adicione 0,500 mL de solução de tiosulfato 0,050 7 M para consumir o I_3^- segundo a Reação 15-19, deixando um excesso de tiosulfato.
6. Adicione o indicador goma de amido na célula e gere nova quantidade de I_3^- com uma corrente constante de 10,00 mA. Foram necessários 131 s para o consumo do excesso de tiosulfato e atingir o ponto final com o indicador.

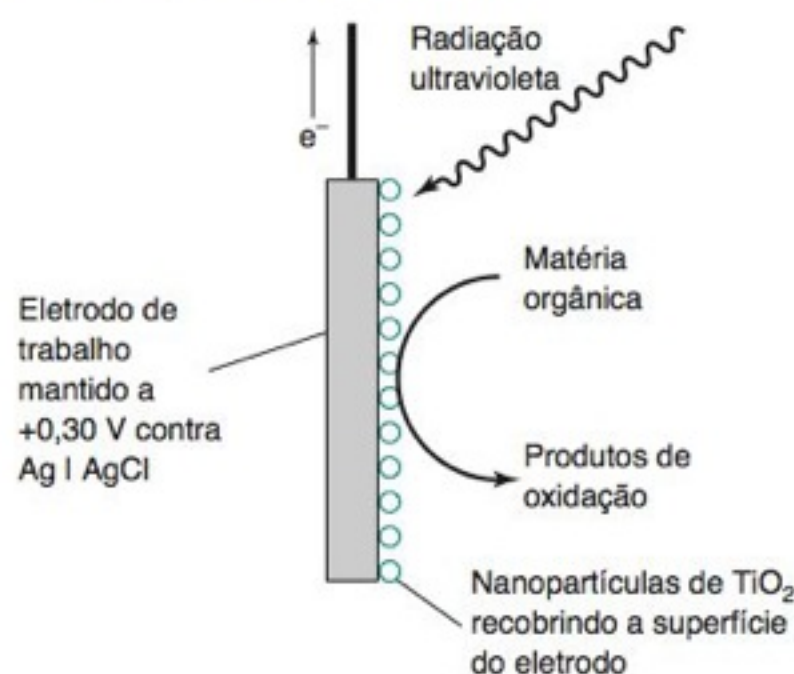
(a) Qual a faixa de pH em que cada forma do ácido sulfuroso predomina?

(b) Escreva semirreações balanceadas para o anodo e o catodo.

(c) Em pH 3,7 a forma predominante do ácido sulfuroso é a espécie HSO_3^- , e a forma dominante do ácido sulfúrico é a espécie HSO_4^- . Escreva reações balanceadas entre I_3^- e HSO_3^- , e entre I_3^- e tiosulfato.

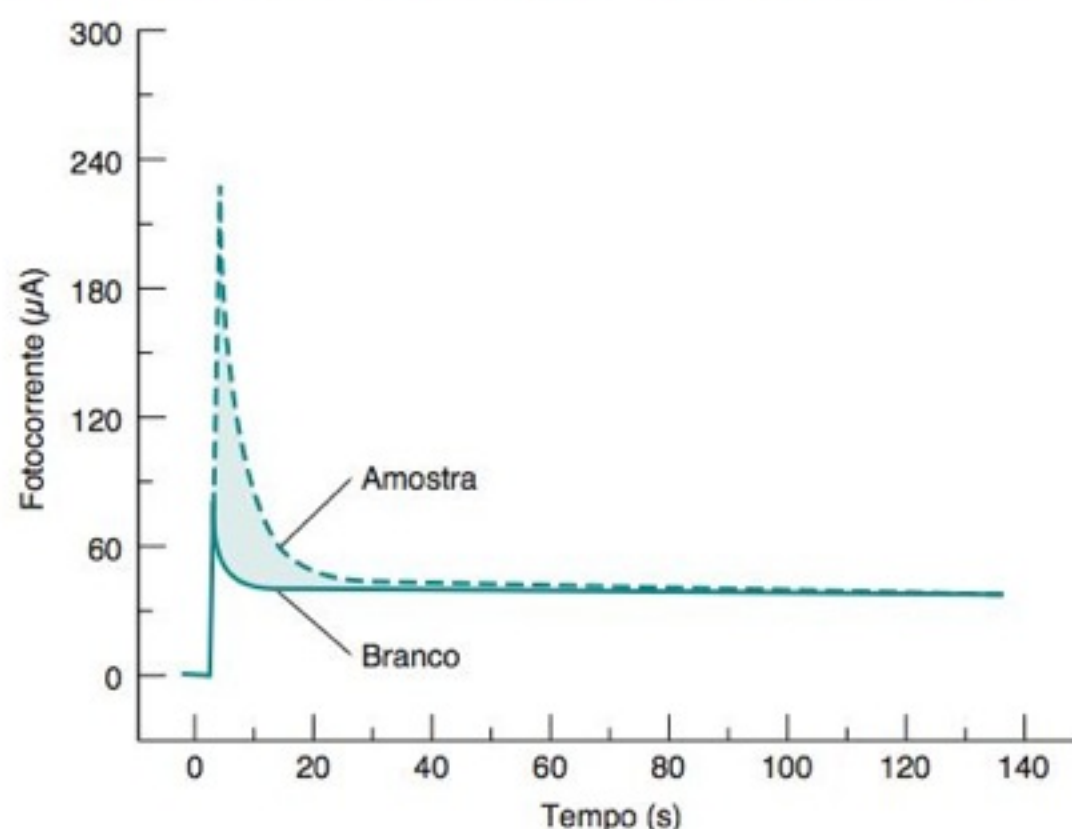
(d) Determine a concentração de sulfito total no vinho não diluído.

16-21. Demanda química de oxigênio por coulometria. Um dispositivo eletroquímico, incluindo uma superfície de TiO_2 para foto-oxidação, pode substituir o refluxo com $Cr_2O_7^{2-}$ para medir a demanda química de oxigênio (Boxe 15-2). O diagrama mostra um eletrodo de trabalho, recoberto com nanopartículas de TiO_2 , mantido a +0,30 V contra um eletrodo de Ag | AgCl. Sob irradiação com ultravioleta, elétrons e lacunas são gerados no TiO_2 . As lacunas oxidam a matéria orgânica na superfície. Os elétrons reduzem a H_2O no contraeletrodo em um compartimento conectado ao do eletrodo de trabalho por meio de uma ponte salina. A espessura do compartimento da amostra é de apenas 0,18 mm, com um volume de 13,5 μL . É necessário ~1 min para toda a matéria orgânica se difundir para a superfície do TiO_2 e ser completamente oxidada.



A curva do branco no gráfico a seguir mostra a resposta quando o compartimento da amostra contém apenas o ele-

trólito. Antes da irradiação, nenhuma corrente é observada. A radiação ultravioleta provoca um salto na corrente, seguido de um rápido decréscimo até um nível estacionário próximo a 40 μA . Esta corrente provém da oxidação da água na superfície do TiO_2 exposto à radiação ultravioleta. A curva superior mostra o mesmo experimento, mas com um efluente residual no compartimento da amostra. O aumento da corrente é decorrente da oxidação da matéria orgânica. Quando esta é consumida, a corrente decresce até o patamar do ensaio em branco. A área entre as duas curvas nos informa quantos elétrons foram produzidos na oxidação da matéria orgânica presente na amostra.



Resposta da fotocorrente para a amostra e o branco. Ambas as soluções contêm $NaNO_3$ 2 M. [De H. Zhao, D. Jiang, S. Zhang, K. Catterall e R. John, "Development of a Direct Photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand", *Anal. Chem.* **2004**, 76, 155.]

(a) Balanceie a meia-reação de oxidação que ocorre nesta célula:



onde X é um halogênio qualquer. Expresse os coeficientes estequiométricos A, B, C, D, E e F em função de c, h, o, n e x.

(b) Quantas moléculas de O_2 são necessárias para balancear a meia-reação na parte (a) pela redução do oxigênio ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)?

(c) A área entre as duas curvas no gráfico $\int_0^\infty (I_{\text{amostra}} - I_{\text{branco}}) dt = 9,43 \text{ mC}$. Este é o número de elétrons liberados na oxidação completa da amostra. Quantos mols de O_2 seriam necessários para a mesma oxidação?

(d) A demanda química de oxigênio (DQO) é expressa em mg de O_2 necessários para oxidar 1 L de amostra. Encontre a DQO para esta amostra.

(e) Se a única substância oxidável na amostra fosse $C_9H_6NO_2ClBr_2$, qual seria a sua concentração em mol/L?

Amperometria

16-22. Qual a finalidade de um eletrodo de Clark e como ele funciona?

16-23. (a) Como funciona um monitor de glicose?

(b) Por que o uso de um mediador é vantajoso em um medidor de glicose?

(c) Como funciona o monitor coulométrico de glicose na Figura 16-12?

(d) Por que o sinal na medida amperométrica depende da temperatura da amostra de sangue, enquanto o sinal na coulometria independe da temperatura? Você espera que o sinal aumente ou diminua com o aumento da temperatura na amperometria?

(e) A glicose ($C_6H_{12}O_6$, MF 180,16) está normalmente presente no sangue humano em uma concentração próxima de 1 g/L. Quantos microcoulombs são necessários para a oxidação completa da glicose numa amostra de 0,300 μ L de sangue em um monitor portátil de glicose, se a concentração é 1,00 g/L?

16-24. Para um eletrodo de disco rotatório, operando em um potencial suficientemente grande, a velocidade de uma reação redox depende da velocidade com que o analito consegue se difundir em direção ao eletrodo, através da camada de difusão (Figura 16-13b). A espessura da camada de difusão é dada por:

$$\delta = 1,61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}$$

onde D é o coeficiente de difusão do reagente (m^2/s), ν é a viscosidade cinemática do líquido (= viscosidade/massa específica = m^2/s) e ω é a velocidade de rotação do eletrodo (radianos/s). Em um círculo existem 2π radianos. A densidade de corrente (A/m^2) é

$$\text{Densidade de corrente} = 0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_0$$

onde n é o número de elétrons na meia-reação, F é a constante de Faraday e C_0 é a concentração da espécie eletroativa no seio da solução (mol/m^3 e não mol/L). Considere a oxidação do íon $Fe(CN)_6^{4-}$ em uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ 10,0 mM + $K_4Fe(CN)_6$ 50,0 mM a +0,90 V (contra o E.C.S.), com uma rotação do eletrodo de $2,00 \times 10^3$ rotações por minuto.²⁰ O coeficiente de difusão do $Fe(CN)_6^{4-}$ é $2,5 \times 10^{-9} m^2/s$ e a viscosidade cinemática é $1,1 \times 10^{-6} m^2/s$. Calcule a espessura da camada de difusão e o valor da densidade de corrente correspondente. O valor da densidade de corrente deve ser próximo ao da Figura 16-14b.

Voltametria

16-25. Em uma solução de NH_3 1 M/ NH_4Cl 1 M o íon Cu^{2+} foi reduzido a Cu^+ em um potencial próximo a -0,3 V (contra o E.C.S.), e o Cu^+ foi reduzido a Cu (em Hg) próximo a -0,6 V.

(a) Trace, de forma qualitativa, um polarograma por amostragem de corrente para a solução de Cu^+ .

(b) Trace o mesmo tipo de polarograma do item anterior para a solução de Cu^{2+} .

(c) Admita que a Pt, em vez do Hg, foi usada como eletrodo de trabalho. Que potenciais de redução devem mudar de valor em consequência desta substituição?

16-26. (a) Qual a diferença entre uma corrente capacitiva e uma corrente faradaica?

(b) Qual a finalidade de esperar 1 s após o pulso de potencial antes de medirmos o valor da corrente na voltametria por amostragem de corrente?

(c) Por que a voltametria de onda quadrada é mais sensível do que a voltametria por amostragem de corrente?

16-27. Suponha que a corrente de difusão em um polarograma para a redução de Cd^{2+} , em um catodo de mercúrio, seja de 14 μ A. Se a solução contém 25 mL de Cd^{2+} 0,50 mM, qual a porcentagem de Cd^{2+} que será reduzida durante os 3,4 min necessários para varrer o potencial de -0,6 a -1,2 V?

16-28. O medicamento Librium, em H_2SO_4 0,05 M, tem uma onda polarográfica com $E_{1/2} = -0,265$ V (contra o E.C.S.). Uma amostra com 50 mL de volume contendo Librium deu uma onda com uma altura de 0,37 μ A. Quando foram adicionados 2,00 mL de Librium 3,00 mM, em H_2SO_4 0,05 M, a altura da onda aumentou para 0,80 μ A. Determine a concentração molar de Librium na amostra de concentração desconhecida.

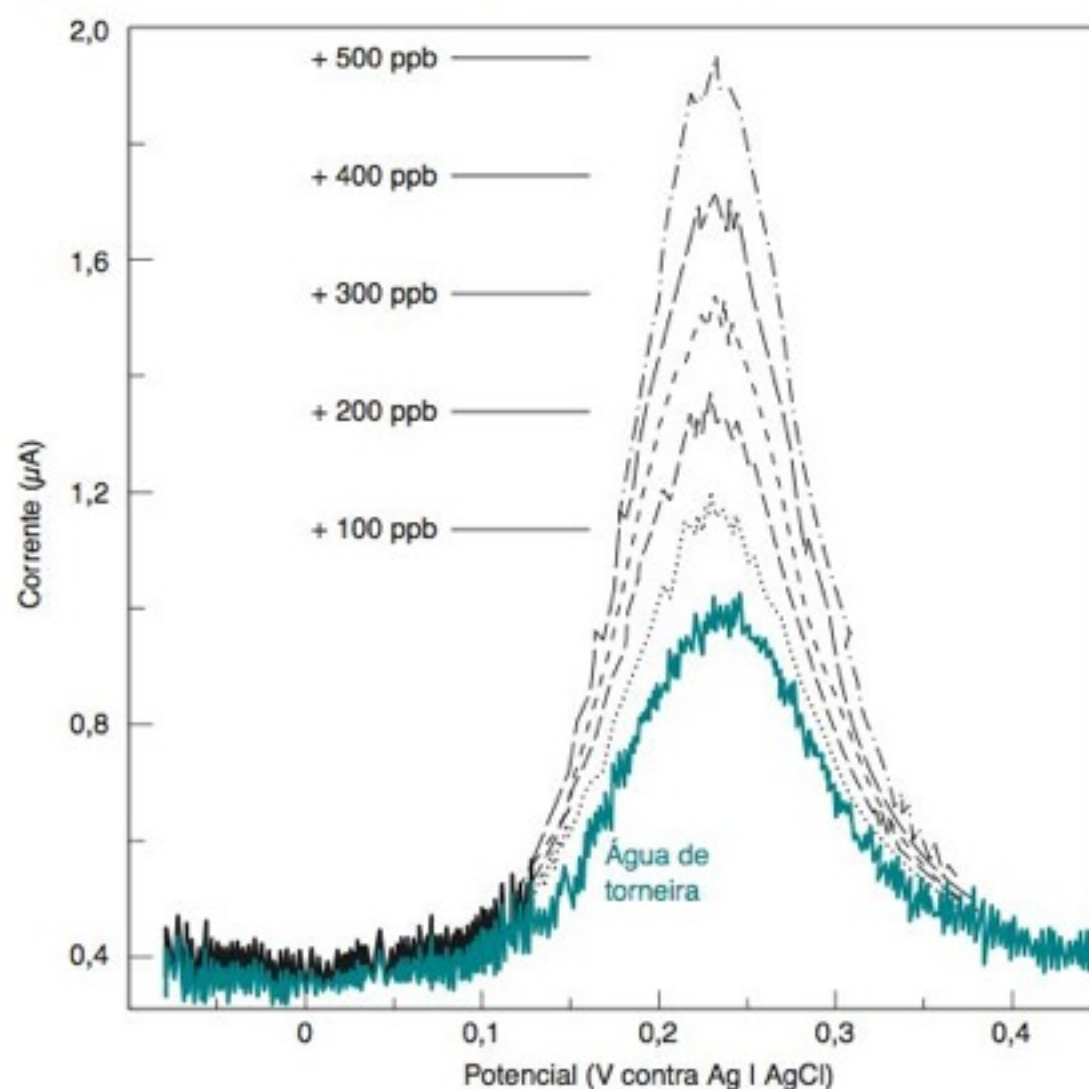
16-29. Explique como funciona uma voltametria por esgotamento (remoção) anódico. Por que esta técnica é a mais sensível das técnicas polarográficas?

16-30. A figura a seguir mostra medidas de voltametria por esgotamento (remoção) anódico, em um eletrodo de irídio sólido, para uma série de adições-padrão de Cu^{2+} a uma água de torneira acidificada. A amostra desconhecida e todas as soluções obtidas pelas adições-padrão foram diluídas a um mesmo volume final.

(a) Qual é a reação química que ocorre durante o estágio de concentração da análise?

(b) Qual é a reação química que ocorre durante o estágio de esgotamento (remoção) da análise?

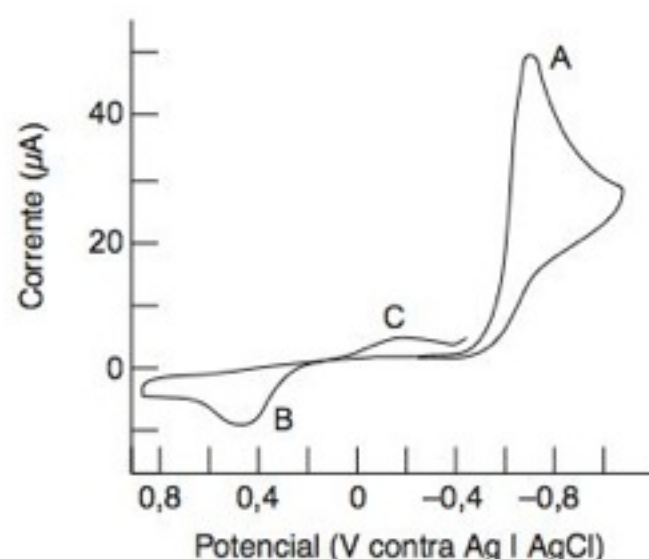
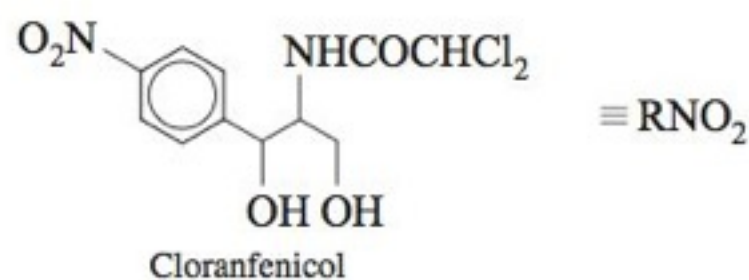
(c) Determine a concentração de Cu^{2+} na água da torneira.



Voltamogramas de esgotamento (remoção) anódico de água de torneira e de cinco adições de 100 ppb de Cu^{2+} . [De M. A. Nolan e S. P. Kounaves, "Microfabricated Array of Ir Microdisks for Determination of Cu^{2+} or Hg^{2+} Using Square Wave Stripping Voltammetry", *Anal. Chem.* **1999**, 71, 3567.]

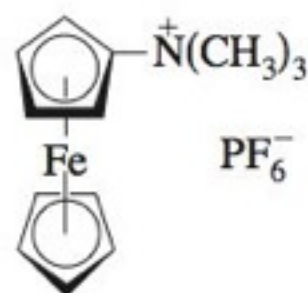
16-31. A partir de duas adições-padrão de 50 pM de Fe(III) na Figura 16-23, determine a concentração de Fe(III) na água do mar. Estime onde se deve situar a linha de base para cada sinal, e meça a altura do pico a partir dessa linha de base. Considere que o volume é constante para todas as três soluções.

16-32. O voltamograma cíclico do antibiótico cloranfenicol (abreviado como RNO_2) é visto a seguir. A varredura de potencial se iniciou em 0 V e prosseguiu em direção a um potencial mais negativo. A primeira onda catódica, A, é proveniente da reação $RNO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow RNHOH + H_2O$. Explique o que acontece nos picos B e C usando a reação $RNO + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons RNHOH$. Por que o pico C não foi visto durante a varredura inicial?



Voltamograma cíclico de uma solução de cloranfenicol $3,7 \times 10^{-4}$ M em tampão acetato 0,1 M, pH 4,62. O potencial do eletrodo de trabalho de pasta de carbono foi varrido com uma velocidade de 350 mV/s. [De P. T. Kissinger e W. R. Heineman, "Cyclic Voltammetry", *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 702.]

16-33. A tabela adiante apresenta os valores de velocidade de varredura (ν) e de corrente de pico (I_p) para a voltametria cíclica ($\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$), em NaCl 0,1 M, de um derivado do ferroceno solúvel em água.³⁹



Velocidade de varredura (V/s)	Pico da corrente anódica (μA)
0,019 2	2,18
0,048 9	3,46
0,075 1	4,17
0,125	5,66
0,175	6,54
0,251	7,55

Se um gráfico de I_p contra $\sqrt{\nu}$ dá uma reta, então a reação tem seu mecanismo controlado por difusão. Construa um gráfico desse tipo e utilize-o para determinar o coeficiente de difusão do reagente nesta oxidação de um único elétron. A área do eletrodo de trabalho é de $0,0201 \text{ cm}^2$ e a concentração do reagente é 1,00 mM.

16-34. Quais as vantagens da utilização de um microeletrodo para medidas voltamétricas?

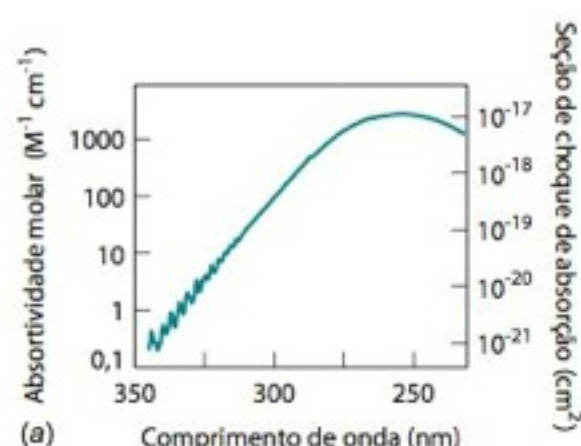
16-35. Qual a finalidade da membrana de Nafion na Figura 16-30?

Titulação de Karl Fischer

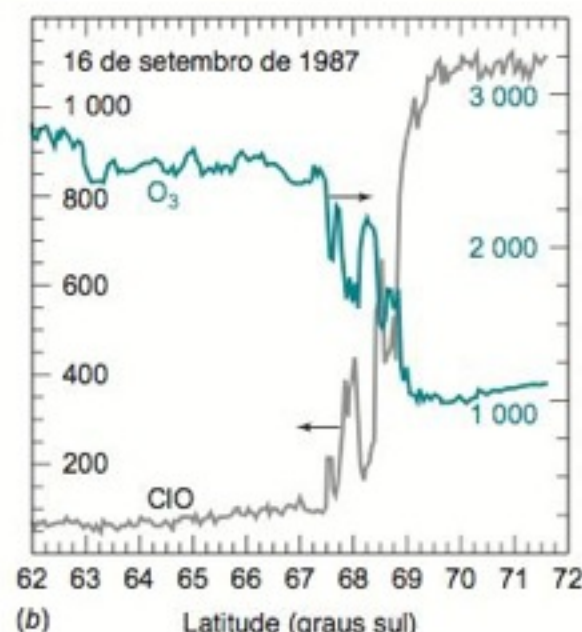
16-36. Escreva as reações químicas que mostram que 1 mol de I_2 é necessário por 1 mol de H_2O em uma titulação de Karl Fischer.

16-37. Explique como o ponto final pode ser detectado na titulação de Karl Fischer da Figura 16-32.

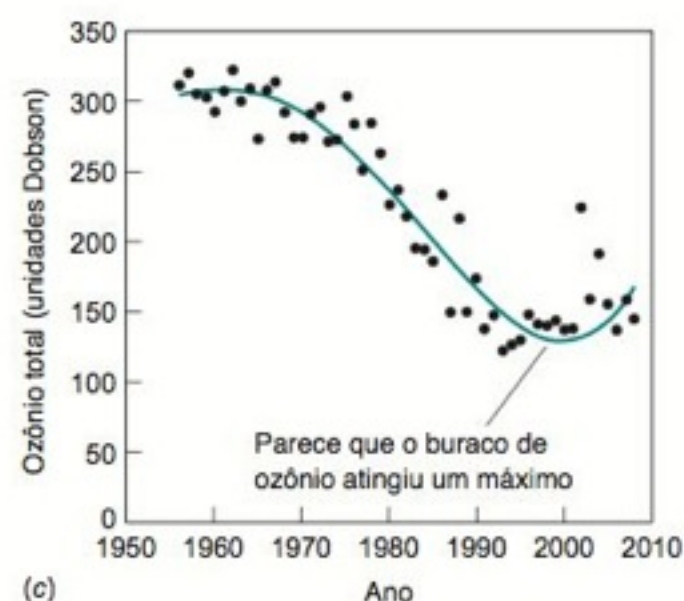
O BURACO NA CAMADA DE OZÔNIO



Espectro do ozônio, mostrando um máximo de absorção da radiação ultravioleta em um comprimento de onda próximo a 260 nm. Nesse comprimento de onda, uma camada de ozônio é mais opaca do que uma camada de ouro de mesma massa. [Adaptado de R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres* (Oxford: Clarendon Press, 1991).]



Concentrações de O_3 e ClO (expressas em ppb = nL/L) medidas por métodos espectroscópicos, em 1987, na estratosfera próxima ao Polo Sul. A perda de O_3 em latitudes onde o ClO tem alta concentração é compatível com o mecanismo das reações químicas associadas à destruição catalítica do O_3 por radicais de halogênios. [De J. G. Anderson, W. H. Brune e M. H. Proffitt, *J. Geophys. Res.* 1989, 94D, 11465.]



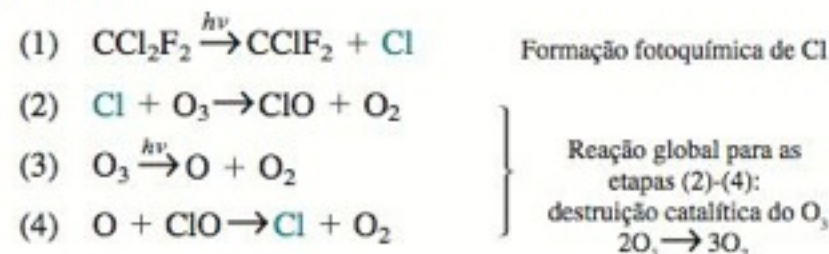
Valor médio da concentração de O_3 atmosférico em Halley na Antártida em outubro. As unidades Dobson são definidas no Problema 17-14. [De J. D. Shanklin, British Antarctic Survey. <http://www.antarctica.ac.uk/met/jds/ozone/>.]

O ozônio, formado pela ação da radiação solar ultravioleta ($h\nu$) sobre o O_2 existente em altitudes entre 20 e 40 km, absorve a radiação ultravioleta responsável por queimaduras solares e câncer de pele.



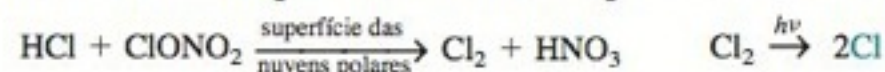
Em 1985, um mapeamento feito pela Missão Britânica na Antártica verificou que o ozônio total existente na estratosfera da Antártica tinha diminuído 50% no início da primavera em relação aos níveis observados nos 20 anos anteriores. Observações a partir da superfície, por meio de aviões e de satélites, mostraram que esse “buraco de ozônio” aparece apenas durante o princípio da primavera (Figura 1-1) e se tornou gradativamente maior até o ano 2000.

Uma explicação para esse fenômeno está relacionada com os clorofluorocarbonos (CFCs), como o Freon-12 (CCl_2F_2), outrora utilizados como fluido de refrigeração em geladeiras e aparelhos de ar-condicionado. Esses compostos muito estáveis, que não são encontrados na natureza,² se difundem para a estratosfera, onde catalisam a decomposição do ozônio.



O Cl produzido na etapa 4 volta a reagir novamente na etapa 2, de forma que um único átomo de cloro pode destruir $>10^5$ moléculas de O_3 . A sequência termina quando o Cl ou o ClO reage com hidrocarbonetos ou com o NO_2 para formar HCl ou $ClONO_2$.

As nuvens estratosféricas³ formadas durante o inverno na Antártica catalisam a reação do HCl com o $ClONO_2$ formando Cl_2 , que por sua vez é dissociado pela luz solar em átomos de Cl. São esses átomos que então iniciam o processo de destruição do O_3 :



As nuvens polares estratosféricas precisam do frio do inverno para se formar. As condições adequadas para a destruição do ozônio começam a ocorrer somente quando o Sol aparece em setembro e outubro e as nuvens do inverno ainda estão presentes.

Para proteger os seres vivos da radiação ultravioleta, vários tratados internacionais recentes proíbem ou dificultam o uso de clorofluorocarbonos. Ao mesmo tempo, têm sido feitos grandes esforços no sentido de se encontrar substitutos seguros para essas substâncias.

Qualquer técnica que utilize luz para medir concentrações de espécies químicas é chamada de **espectrofotometria**. Um procedimento baseado na absorção da luz visível é chamado de **colorimetria**. O artigo mais citado na revista *Analytical Chemistry* entre 1945 e 1999 descreve um método colorimétrico utilizado por bioquímicos para medir concentrações de açúcares.⁴ O Capítulo 17 apresenta uma visão geral da espectrofotometria. O Capítulo 18 descreve as aplicações, e o Capítulo 19 discute a instrumentação pertinente.



Após a descoberta, em 1985, do “buraco” da camada de ozônio na Antártica, a especialista em química atmosférica Susan Solomon liderou a primeira expedição, em 1986, que tinha a finalidade específica de obter dados químicos da atmosfera da Antártica por meio de balões e equipamentos espectroscópicos situados na superfície. A expedição descobriu que a diminuição do ozônio ocorria após o nascer do Sol polar e que a concentração de cloro quimicamente ativo na estratosfera era ~100 vezes maior do que o valor que tinha sido previsto pela química em fase gasosa associada a esse elemento. O grupo de pesquisas de Solomon identificou o cloro como o responsável pela destruição do ozônio e as nuvens polares estratosféricas como a superfície catalítica responsável pela liberação de tanto cloro.

17-1 Propriedades da Luz

A luz pode ser descrita convenientemente em termos tanto de partículas quanto de ondas. As ondas luminosas consistem em campos magnéticos e elétricos oscilantes, perpendicularmente orientados. Para simplificarmos, a Figura 17-1 mostra uma onda *plano-polarizada*. Nessa figura, o campo elétrico está no plano *xy* e o campo magnético está no plano *xz*. O **comprimento de onda**, λ , é a distância entre dois máximos vizinhos. A **frequência**, ν , é o número de oscilações completas que a onda faz a cada segundo. A unidade de frequência é o segundo recíproco, 1/segundo ou s^{-1} . Uma oscilação por segundo também é chamada de um **hertz** (Hz). Portanto, uma frequência de $10^6 s^{-1}$ corresponde a 10^6 Hz, ou um *megahertz* (MHz).

A relação entre a frequência e o comprimento de onda é

$$\text{Relação entre frequência e comprimento de onda: } \nu\lambda = c \quad (17-1)$$

onde c é a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m/s no vácuo). Em um meio que não seja o vácuo, a velocidade da luz é c/n , onde n é o **índice de refração** do meio. Para comprimentos de onda na região do visível, na maioria das substâncias $n > 1$. Portanto, a luz visível se propaga mais lentamente pela matéria do que pelo vácuo. Quando a luz se move entre dois meios com índices de refração diferentes, a frequência da radiação permanece constante, mas o comprimento de onda muda.

Com relação à energia, é mais conveniente pensarmos que a luz é constituída por partículas denominadas **fótons**. Cada fóton transporta uma quantidade de energia E , que é dada por

$$\text{Relação entre energia e frequência: } E = h\nu \quad (17-2)$$

onde h é a *constante de Planck* ($= 6,626 \times 10^{-34}$ J·s).

A Equação 17-2 estabelece que a energia é proporcional à frequência. Combinando as Equações 17-1 e 17-2, podemos escrever

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (17-3)$$

onde $\tilde{\nu}$ ($= 1/\lambda$) é chamado de **número de onda**. A energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda e diretamente proporcional ao número de onda. A luz vermelha, com um comprimento de onda maior do que a luz azul, é menos energética do que a luz azul. A unidade mais comum para o número de onda presente na literatura é o cm^{-1} , lido como “centímetro a menos um” ou “número de onda”.

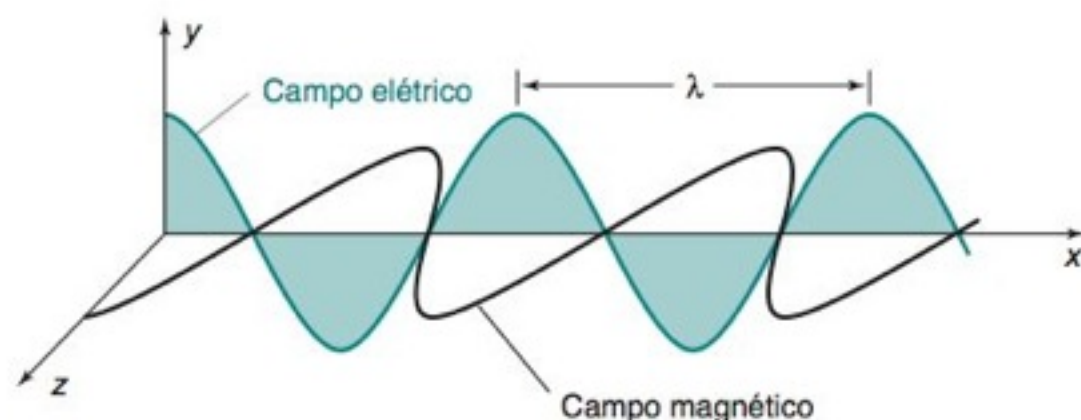
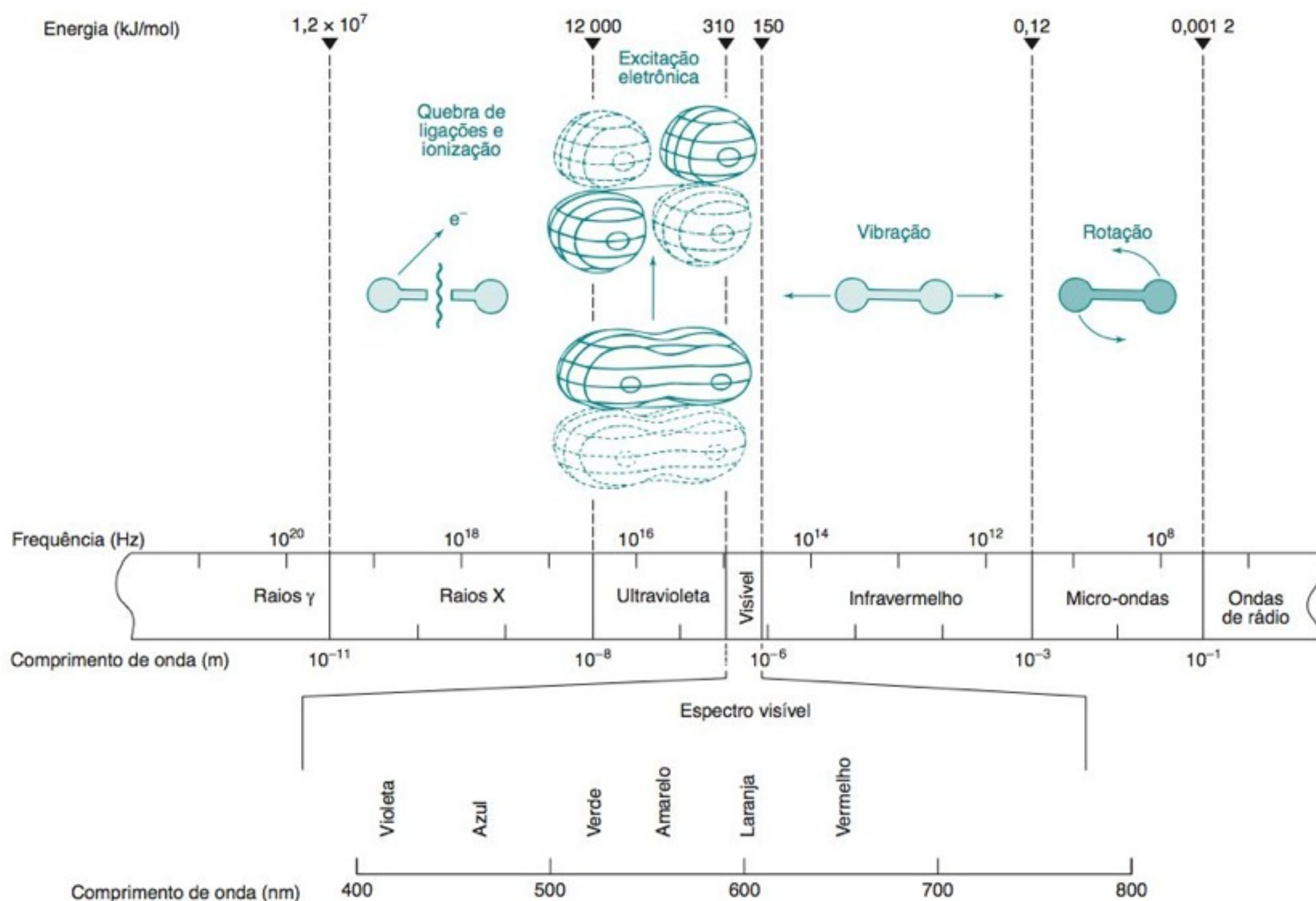


FIGURA 17-1 Radiação eletromagnética plano-polarizada de comprimento de onda λ , propagando-se ao longo do eixo x. O campo elétrico da luz plano-polarizada é confinado a um único plano. Normalmente, a luz não polarizada tem componentes do campo elétrico em todos os planos.



As regiões do **espectro eletromagnético** estão assinaladas na Figura 17-2. Os nomes das regiões possuem uma natureza histórica. Não existem mudanças abruptas nas características da radiação eletromagnética quando passamos de uma região para outra, por exemplo, do visível para o infravermelho. A luz visível – o tipo de radiação eletromagnética que podemos enxergar – representa apenas uma parte muito pequena do espectro eletromagnético.

FIGURA 17-2 Espectro eletromagnético mostrando os processos moleculares representativos que ocorrem quando a luz é absorvida em cada região. O espectro visível ocupa a faixa de comprimentos de onda de 380-780 nanômetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

17-2 Absorção de Luz

Quando uma molécula absorve um fóton, a energia da molécula aumenta. Dizemos que a molécula é promovida a um **estado excitado** (Figura 17-3). Se uma molécula emite um fóton, a energia da molécula diminui. O estado de menor energia de uma molécula é chamado de **estado fundamental**. A Figura 17-2 indica que a radiação na região de micro-ondas estimula o movimento de rotação das moléculas quando é absorvida. A radiação infravermelha estimula as vibrações das moléculas. A luz visível e a radiação ultravioleta causam a transferência de elétrons para orbitais de maior energia. Os raios X e a radiação ultravioleta de comprimento de onda curto provocam o rompimento de ligações químicas e ionizam as moléculas. Os raios X usados em medicina causam danos ao corpo humano e por isso devem ser utilizados em doses mínimas.

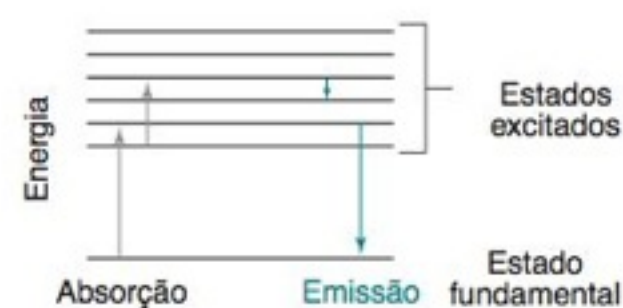


FIGURA 17-3 A absorção de luz aumenta a energia da molécula. A emissão de luz diminui sua energia.

EXEMPLO A Energia dos Fótons

Qual é o aumento da energia do O_2 , em quilojoules por mol, quando ele absorve radiação ultravioleta com um comprimento de onda de 147 nm? Qual é o aumento da energia do CO_2 quando ele absorve radiação infravermelha com um número de onda de 2.300 cm^{-1} ?

Solução Para a radiação ultravioleta, o aumento de energia é

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu = h \frac{c}{\lambda} \\ &= (6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \left[\frac{(2,998 \times 10^8 \text{ m/s})}{(147 \text{ nm})(10^{-9} \text{ m/nm})} \right] = 1,35 \times 10^{-18} \text{ J/molécula} \\ (1,35 \times 10^{-18} \text{ J/molécula})(6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}) &= 814 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Esta energia é suficiente para romper a ligação O=O no oxigênio. Para o CO_2 , o aumento de energia é

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad \left(\text{lembre-se de que } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \right) \\ &= (6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(2,998 \times 10^8 \text{ m/s})(2\,300 \text{ cm}^{-1})(100 \text{ cm/m}) \\ &= 4,6 \times 10^{-20} \text{ J/molécula} = 28 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

A absorção da radiação infravermelha aumenta a amplitude de vibração das ligações do CO_2 .

Teste a Você Mesmo Qual é o comprimento de onda, o número de onda e o nome da radiação que possui uma energia de 100 kJ/mol? (**Resposta:** $1,20\text{ }\mu\text{m}$, $8,36 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$, infravermelho)

A **energia radiante** é a quantidade de energia por unidade de tempo e por unidade de área do feixe de luz (watts por metro quadrado, W/m^2). Os termos *intensidade* e *potência radiante* se referem à mesma grandeza.

A **luz monocromática** consiste em “uma única cor” (um único comprimento de onda). Quanto melhor for a resolução do monocromador, mais estreita será a faixa de comprimentos de onda presentes no feixe emergente.

Quando a luz é absorvida por uma amostra, a **energia radiante** do feixe de luz diminui. A **energia radiante**, P , é a energia por segundo por unidade de área do feixe de luz. Uma experiência rudimentar de espectrofotometria é vista na Figura 17-4. A luz passa por um **monocromador** (um prisma, ou uma rede de difração, ou mesmo um filtro) para selecionarmos um determinado comprimento de onda (veja Prancha 12 do Encarte em Cores). A luz com um único comprimento de onda é denominada **monocromática**, que significa “de uma só cor”. A luz monocromática, com uma energia radiante P_0 , atinge uma amostra de espessura b . A energia radiante do feixe que sai do outro lado da amostra é P . Parte da luz pode ser absorvida pela amostra, de modo que $P \leq P_0$.

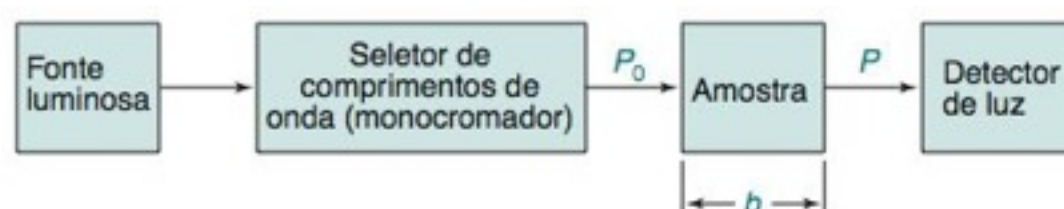


FIGURA 17-4 Diagrama esquemático de um experimento espectrofotométrico de feixe simples. P_0 é a energia radiante que atinge uma amostra com a espessura b . P é a energia radiante do feixe que sai do outro lado da amostra.

A **transmitância**, T , é definida como a fração da luz original que passa pela amostra.

Transmitância:
$$T = \frac{P}{P_0} \quad (17-4)$$

Portanto, o valor de T está entre 0 e 1. A **transmitância percentual** é simplesmente $100T$ e se situa entre 0 e 100%. A **absorbância** é definida como

Absorbância:
$$A = \log \left(\frac{P_0}{P} \right) = -\log T \quad (17-5)$$

Relação entre transmitância e absorbância:

P/P_0	% T	A
1	100	0
0,1	10	1
0,01	1	2

Quando nenhuma luz é absorvida, $P = P_0$ e $A = 0$. Se 90% da luz é absorvida, 10% é transmitida e $P = P_0/10$. Essa razão corresponde a $A = 1$. Se apenas 1% da luz é transmitida, $A = 2$. A absorbância é chamada algumas vezes de *densidade óptica*.

BOXE 17-1 Por que Existe uma Relação Logarítmica entre a Transmitância e a Concentração?⁵

A lei de Beer, Equação 17-6, estabelece que a *absorbância* é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente. A fração de luz que passa por uma amostra (a *transmitância*) está relacionada logaritmicamente, e não linearmente, com a concentração da amostra. Por que deve ser assim?

Imagine a luz de energia radiante P passando por uma camada de *espessura infinitesimal* de uma solução cuja espessura é dx . Um modelo físico do processo de absorção considera que, dentro da camada infinitesimalmente fina, a diminuição na energia (dP) é proporcional à energia incidente (P), à concentração das espécies absorventes (c) e à espessura da seção (dx):

$$dP = -\beta P c dx \quad (\text{A})$$

onde β é uma constante de proporcionalidade e o sinal negativo indica uma diminuição em P quando x aumenta. A razão para dizermos que a diminuição na energia é proporcional à energia incidente pode ser compreendida a partir de um exemplo numérico. Se 1 fóton de 1 000 fótons incidentes é absorvido em uma pequena camada da solução, espera-se que 2 de 2 000 fótons incidentes sejam absorvidos. A diminuição em fótons (energia) é proporcional ao fluxo incidente de fótons (energia).

A Equação A pode ser reescrita e integrada para se encontrar uma expressão para P :

$$-\frac{dP}{P} = \beta c dx \Rightarrow -\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \beta c \int_0^b dx$$

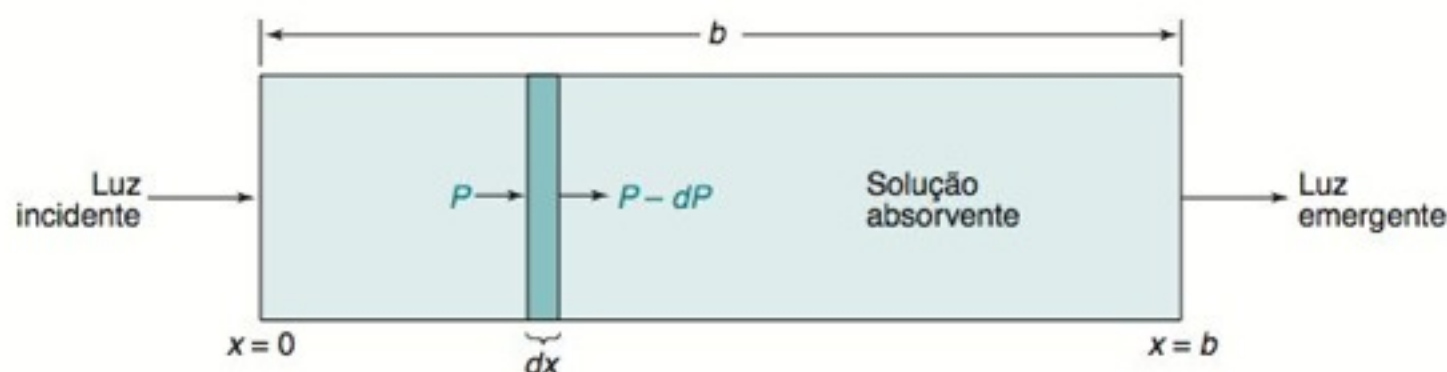
Os limites de integração são $P = P_0$ em $x = 0$ e $P = P$ em $x = b$.

$$-\ln P - (-\ln P_0) = \beta cb \Rightarrow \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) = \beta cb$$

Finalmente, convertendo \ln em \log , usando a relação $\ln z = (\ln 10)(\log z)$, tem-se a lei de Beer:

$$\underbrace{\log \left(\frac{P_0}{P} \right)}_{\text{Absorbância}} = \underbrace{\left(\frac{\beta}{\ln 10} \right) cb}_{\text{Constante} = \epsilon} \Rightarrow A = \epsilon cb$$

A relação logarítmica de P_0/P com a concentração aparece porque, em cada porção infinitesimal do volume total, a *diminuição na energia é proporcional à energia incidente naquela seção*. Quando a luz passa pela amostra, a perda de energia em cada camada sucessiva diminui, pois a magnitude da energia incidente que alcança cada camada está diminuindo. A faixa da absortividade molar fica entre 0 (se a probabilidade para a absorção do fóton for 0) a aproximadamente $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (quando a probabilidade para a absorção do fóton se aproxima da unidade).



A absorbância é muito importante porque ela é diretamente proporcional à concentração, c , da espécie que absorve luz na amostra (veja Prancha 13 do Encarte em Cores).

Lei de Beer:

$$A = \epsilon bc \quad (17-6)$$

A Equação 17-6, que expressa a essência da espectrofotometria quando aplicada à química analítica, é denominada *lei de Beer-Lambert*,⁶ ou simplesmente **lei de Beer**. A absorbância é uma grandeza adimensional, mas algumas pessoas escrevem “unidades de absorbância” depois do valor da absorbância. A concentração da amostra, c , é geralmente expressa em número de moles por litro (M). O caminho óptico, b , é geralmente expresso em centímetros. A grandeza ϵ (epsilon) é conhecida como **absortividade molar** (ou, na literatura mais antiga, *coeficiente de extinção*) e é expressa nas unidades $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o que torna o produto ϵbc adimensional. A absortividade molar é característica de uma substância e indica qual a quantidade de luz absorvida em determinado comprimento de onda.

O Boxe 17-1 explica por que a absorbância, e não a transmitância, é diretamente proporcional à concentração.

EXEMPLO Absorbância, Transmitância e a Lei de Beer

Encontre a absorbância e a transmitância de uma solução 0,002 40 M de uma substância com coeficiente de absortividade molar de $313 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em uma célula com 2,00 cm de caminho óptico.

Solução A Equação 17-6 nos dá a absorbância.

$$A = \epsilon bc = (313 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(2,00 \text{ cm})(0,002 40 \text{ M}) = 1,50$$

Se $x = y$, $10^x = 10^y$.

A transmitância é obtida elevando-se 10 à potência igual a cada lado da Equação 17-5:

$$\log T = -A$$

$$T = 10^{\log T} = 10^{-A} = 10^{-1,50} = 0,0316$$

Apenas 3,16% da luz incidente emerge dessa solução.

Teste a Você Mesmo A transmitância de uma solução 0,010 M de um composto em uma célula com 0,100 cm de caminho óptico é $T = 8,23\%$. Determine a absorbância (A) e o coeficiente de absortividade molar (ϵ). (**Resposta:** 1,08, $1,08 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

A Equação 17-6 pode ser escrita como

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda bc$$

porque A e ϵ dependem do comprimento de onda da luz. A grandeza ϵ é simplesmente um coeficiente de proporcionalidade entre a absorbância e o produto bc . Quanto maior a absortividade molar, maior a absorbância. Um **espectro de absorção** (Demonstração 17-1) é um gráfico mostrando como A (ou ϵ) varia com o comprimento de onda.

A parte de uma molécula responsável pela absorção de luz é chamada de **cromóforo**. Qualquer substância que absorva luz visível parece colorida quando a luz branca é transmitida através dela ou é refletida a partir dela. (A luz branca contém todas as cores presentes no espectro visível.) A substância absorve determinados comprimentos de onda da luz branca, e nossos olhos detectam os comprimentos de onda que não são absorvidos. A Tabela 17-1 apresenta um guia simples para as cores.¹⁰ A cor observada é conhecida como a **cor complementar** da cor absorvida. Por exemplo, o azul de bromofenol tem absorbância máxima em 591 nm e sua cor observada é azul. A Prancha 15 do Encarte em Cores apresenta diversos espectros de absorção e as cores que são observadas.

A cor de uma solução é o complemento da cor da luz que ela absorve. A cor que percebemos visualmente depende não apenas do comprimento de onda da luz, mas também da energia luminosa (da intensidade).

DEMONSTRAÇÃO 17-1 Espectros de Absorção

O espectro da luz visível pode ser projetado em uma tela em um quarto escuro da seguinte maneira:⁷ Monte quatro camadas de uma rede de difração de plástico* sobre uma cartolina com um orifício quadrado suficientemente largo para cobrir as lentes de projeção de um retroprojektor. Fixe, com fita adesiva, a montagem sobre a tela do projetor. Coloque a superfície opaca da cartolina, com duas fendas de 1×3 cm, sobre a tela de projeção do retroprojektor.

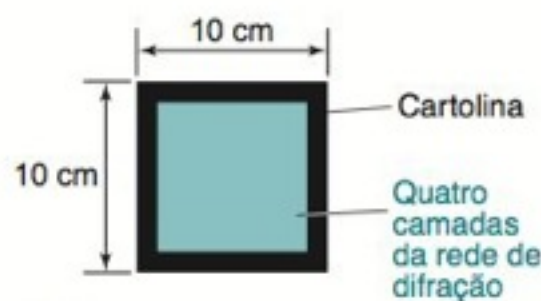
Quando a lâmpada é acesa, a imagem branca de cada fenda é projetada no centro da tela. Aparece um espectro visível ao lado de cada imagem. Colocando um béquer de uma solução colorida sobre a fenda, podemos ver sua cor projetada na tela no lugar onde a imagem branca aparecia anteriormente. O espectro ao lado da imagem colorida perde sua intensidade nos comprimentos de onda absorvidos pelas espécies coloridas.

A Prancha 14a do Encarte em Cores mostra o espectro da luz branca e o espectro de três soluções coloridas diferentes. Podemos ver que o dicromato de potássio, que parece ser laranja ou amarelo, absorve comprimentos de onda que correspondem ao azul. O azul de bromofenol absorve comprimentos de onda que correspondem ao laranja e aparenta ser azul aos nossos olhos. A fenolftaleína absorve uma parte central do espectro visível. Para efeito de comparação, na Prancha 14b do Encarte em Cores são mostrados os espectros dessas três soluções registrados por um espectrofotômetro.

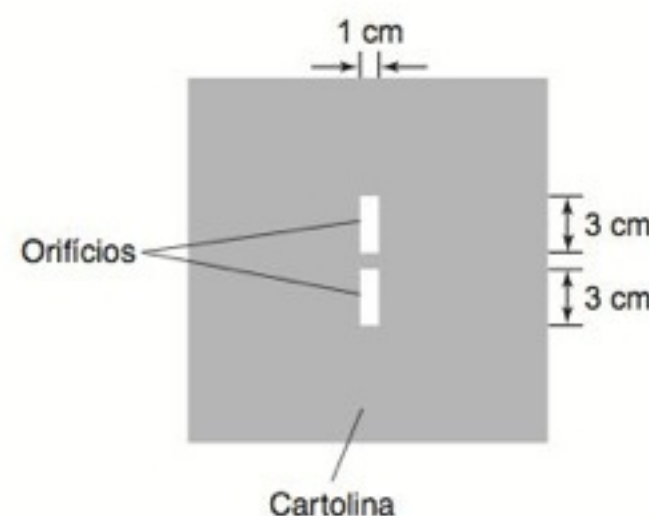
Essa mesma montagem pode ser usada para se demonstrarem a fluorescência e as propriedades das cores.⁷ Existem também descrições de outras demonstrações de espectros de absorção e de emissão,⁸ e de decomposição de espectros em suas coordenadas cromáticas.⁹



(a)



(b)



(c)

(a) Retroprojektor. (b) Rede de difração montada em uma moldura de cartolina. (c) Máscara de cartolina produzindo a superfície de trabalho.

*Edmund Scientific Co., www.edmundoptics.com, catalog no. NT40-267.

TABELA 17-1 Cores da luz visível

Comprimento de onda correspondente à absorção máxima (nm)	Cor absorvida	Cor observada
380-420	Violeta	Verde-amarelo
420-440	Violeta-azul	Amarelo
440-470	Azul	Laranja
470-500	Azul-verde	Vermelho
500-520	Verde	Púrpura
520-550	Amarelo-verde	Violeta
550-580	Amarelo	Violeta-azul
580-620	Laranja	Azul
620-680	Vermelho	Azul-verde
680-780	Vermelho	Verde

Quando a Lei de Beer Falha

A lei de Beer estabelece que a absorbância é proporcional à concentração da espécie absorvente. Ela se aplica para a maioria das substâncias quando a radiação é *monocromática*¹¹ e as soluções a serem estudadas estão suficientemente diluídas ($\leq 0,01$ M).

Em soluções concentradas, as moléculas do soluto influenciam umas às outras devido à sua proximidade. Quando as moléculas do soluto ficam muito perto umas das outras, suas propriedades (incluindo a absorvidade molar) sofrem ligeiras modificações. Em concentrações muito altas, o soluto *torna-se* o solvente. As propriedades de uma molécula não são exatamente as mesmas quando dissolvidas em solventes diferentes. Solutos não absorventes em uma solução também podem interagir com as espécies absorventes, alterando a absorvidade.

Se a molécula absorvente participa de um equilíbrio químico dependente da concentração, a absorvidade muda de acordo com a concentração. Por exemplo, um ácido fraco, HA, em uma solução concentrada se encontra principalmente não dissociado. Quando a solução é diluída, a dissociação do ácido aumenta. Se a absorvidade de A^- não for a mesma do ácido HA, a solução parece não obedecer à lei de Beer quando ela é diluída.

A lei de Beer é válida para radiação monocromática passando através de uma solução diluída, onde a espécie absorvente não está participando de um equilíbrio que seja dependente da concentração.

17-3 Medindo a Absorbância

Os requisitos essenciais para um espectrofotômetro (um instrumento para medir a absorbância da luz) são apresentados na Figura 17-4. A luz proveniente de uma fonte com emissão espectral contínua passa por um monocromador, que seleciona uma estreita faixa de comprimentos de onda do feixe incidente. Essa luz “monocromática” passa pela amostra de caminho óptico b , e a energia radiante da luz emergente é então medida.

Para a espectroscopia na região do ultravioleta e do visível, uma amostra líquida é geralmente colocada em uma célula conhecida como **cubeta** que possui faces planas paralelas de sílica (SiO_2) fundida (Figura 17-5). O vidro é apropriado para a espectroscopia



FIGURA 17-5 Cubetas comuns para a espectroscopia na região do visível e do ultravioleta. As células de fluxo permitem um escoamento contínuo de solução através da célula. Nas células termostáticas, um líquido, proveniente de um banho de temperatura constante, circula pela camisa da célula a fim de mantê-la na temperatura desejada. [Cortesia de A. H. Thomas Co., Philadelphia, PA.]

Limite aproximado onde começa a absorção de radiação infravermelha de baixa energia para diferentes janelas usadas comumente na região do infravermelho:

safira	(Al ₂ O ₃)	1 500 cm ⁻¹
NaCl		650 cm ⁻¹
KBr		350 cm ⁻¹
AgCl		350 cm ⁻¹
CsBr		250 cm ⁻¹
CsI		200 cm ⁻¹

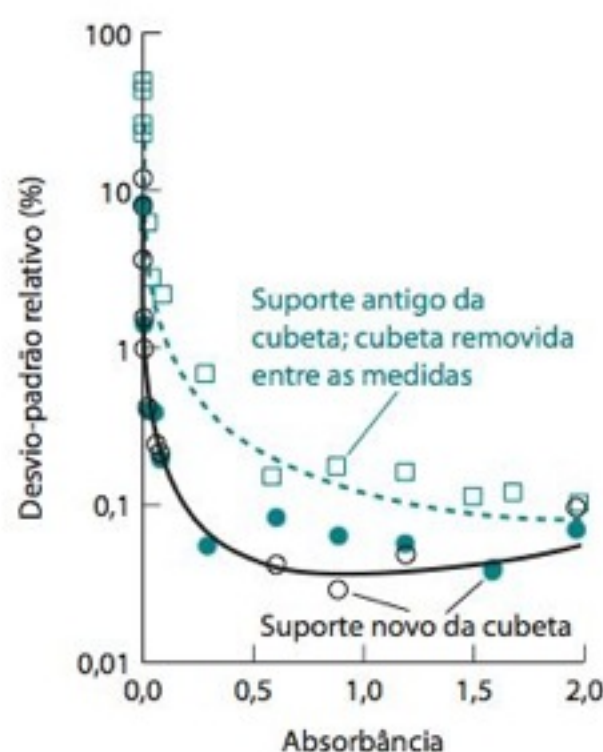


FIGURA 17-6 Precisão de medidas repetidas de absorvância de uma solução de dicromato em 350 nm com um espectrômetro contendo um arranjo de diodos. Os círculos cheios correspondem a medidas repetidas nas quais a amostra não foi removida do suporte da cubeta entre cada medida. Os círculos vazios se referem às medidas nas quais a amostra foi removida e, em seguida, recolocada no suporte da cubeta entre cada medida. A melhor reprodutibilidade foi obtida na faixa de absorvância intermediária ($A \approx 0,3$ a 2). Observe que a ordenada está em escala logarítmica. As curvas correspondem a ajustes dos dados às equações teóricas pelo método dos mínimos quadrados. [Dados de J. Galbán, S. de Marcos, I. Sanz, C. Ubide e J. Zuriarrain, "Uncertainty in Modern Spectrophotometer", e *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4763.]

no visível, mas não para a região do ultravioleta. As cubetas mais comuns possuem um caminho óptico de 1,000 cm e são vendidas em pares: um para o feixe luminoso que passa na amostra e o outro para o feixe luminoso de referência.

Para medidas na região do infravermelho, as células são normalmente construídas com janelas de NaCl ou KBr. Para a região do infravermelho distante, entre 400 e 50 cm⁻¹, as janelas transparentes são de polietileno. As amostras sólidas normalmente são moídas formando um pó fino, que pode ser adicionado ao óleo mineral (um hidrocarboneto viscoso também conhecido como Nujol) para formar uma dispersão que é então prensada entre duas janelas finas de KBr. Somente nas poucas regiões onde o óleo mineral absorve radiação infravermelha é que o espectro do analito não pode ser medido. Alternativamente, uma mistura a 1% em massa da amostra sólida com KBr cristalino pode ser finamente moída e prensada a uma pressão de ~60 MPa (600 bar), formando uma pastilha translúcida. Materiais sólidos, ou sob a forma de pó, podem também ser analisados pela técnica de *refletância difusa*, onde a intensidade da radiação infravermelha refletida, em vez da radiação infravermelha transmitida, é medida. Os comprimentos de onda absorvidos pela amostra também não são refletidos. Essa técnica é sensível apenas para a superfície da amostra.

As amostras gasosas são mais diluídas do que as líquidas, requerendo por isso células com caminhos ópticos mais longos, tipicamente de 10 cm até vários metros. Obtém-se um caminho óptico de vários metros refletindo a luz de modo que ela atravessa a amostra diversas vezes antes de alcançar o detector.

A Figura 17-4 descreve um instrumento *de feixe simples*, ou seja, aquele que possui apenas um feixe de luz. Não medimos diretamente a energia radiante incidente, P_0 . Em vez disso, medimos a intensidade da energia de luz radiante que passa através de uma cubeta de referência contendo o solvente puro ou um reagente em branco. Essa energia é então *definida* como P_0 . A cubeta é então retirada do aparelho e substituída por uma outra cubeta idêntica, que contém a amostra. A energia radiante de luz que atinge o detector após a passagem pela amostra é a grandeza P . Sabendo-se os valores de P e P_0 , podemos determinar os valores de T ou de A . A cubeta de referência compensa os efeitos decorrentes da reflexão, da dispersão e da absorção provenientes apenas da cubeta em si e do solvente. Em um instrumento *de feixe duplo*, descrito no Capítulo 19, o feixe de luz incidente é deslocado de tal forma que a luz passa alternadamente pelas cubetas da amostra e de referência.

Na obtenção de um espectro de absorvância, registramos inicialmente o *espectro da linha-base*, usando-se, em ambas as cubetas, uma mesma referência constituída pelo solvente puro ou por uma solução de um reagente em branco. Se o instrumento fosse perfeito, uma linha-base correspondente à absorvância 0 deveria ser obtida em toda a região espectral. Como os instrumentos não são perfeitos, a linha-base normalmente exibe pequena absorvância positiva ou negativa. A absorvância da linha-base é subtraída da absorvância medida para a amostra, de modo a obter-se o valor verdadeiro da absorvância da amostra em cada comprimento de onda.

Para uma análise espectrofotométrica, normalmente escolhemos o comprimento de onda onde ocorre a absorvância máxima por dois motivos: (1) A sensibilidade da análise é maior na região correspondente à absorvância máxima (ou seja, conseguimos um máximo de resposta para uma dada concentração de analito); (2) A curva na região correspondente ao máximo tem sua forma relativamente achatada, o que leva a uma variação pequena na absorvância se o monocromador estiver ligeiramente deslocado ou se a largura da faixa de comprimento de onda transmitida sofrer uma ligeira alteração. A lei de Beer é obedecida quando a absorvância é constante dentro da faixa de comprimento de onda selecionada.

Os espectrofotômetros atuais são na sua maioria mais exatos (reprodutíveis) nos níveis intermediários de absorvância ($A \approx 0,3$ a 2). Se muito pouca luz atravessa a amostra (alta absorvância), a intensidade é difícil de ser medida. Se muita luz atravessa a amostra (baixa absorvância), é difícil distinguir a diferença entre as transmitâncias da amostra e da referência. Portanto, é desejável que a concentração da amostra seja ajustada de modo que sua absorvância se localize em uma faixa intermediária. Os compartimentos correspondentes ao caminho óptico dos feixes de referência e da amostra devem estar perfeitamente fechados para evitar a luz externa, que provoca medidas falsas.

A Figura 17-6 apresenta o desvio-padrão relativo de medidas repetidas feitas a 350 nm com um espectrômetro contendo um arranjo de diodos. Os círculos cheios se referem a medidas repetidas nas quais a amostra não foi removida do suporte da cubeta entre as medidas. Os círculos vazios provêm das medidas nas quais a cubeta foi removida e depois recolocada no suporte entre cada medida. O desvio-padrão relativo situa-se abaixo de 0,1% em ambos os casos, na faixa de absorvância entre 0,3 e 2. Os dados experimentais na forma de quadrados vazios foram obtidos quando se empregou um suporte de cubeta com 10 anos de uso, e a amostra foi removida e recolocada no suporte entre cada medida. A variabilidade na posição da cubeta mais do que dobrou o desvio-padrão relativo. A

conclusão a que se chega é que os espectrofotômetros modernos com os novos suportes de cubeta fornecem uma excelente reprodutibilidade. A precisão foi comprometida quando se utilizou um suporte antigo de cubeta e a amostra foi removida e recolocada entre as medidas.

Devemos manter sempre fechado o compartimento das cubetas para impedir a entrada de poeira. O pó causa dispersão de luz, que se manifesta no espectrofotômetro como um aumento nos valores medidos de absorbância. Em trabalhos mais críticos, pode ser necessário filtrar a solução contendo o analito em filtros de baixa porosidade. O manuseio das cubetas deve ser feito com um papel próprio para limpar lentes, de modo a evitar impressões digitais nas superfícies correspondentes ao caminho óptico. As cubetas devem ser sempre mantidas bem limpas.

Uma pequena diferença no ajuste entre a cubeta contendo a amostra e a cubeta de referência pode levar a erros sistemáticos nas medidas espectrofotométricas. Para leituras precisas, é importante que posicionemos as cubetas no espectrofotômetro da maneira mais reprodutível possível. Uma variação aleatória na absorbância surge em consequência de pequenas diferenças na posição da cubeta em seu suporte, e ainda ao inverter em 180° a posição de uma cubeta plana ou ao girar uma cubeta circular.

Jamais toque as superfícies limpas de uma cubeta — as impressões digitais dispersam e absorvem luz.

17-4 A Lei de Beer na Análise Química

Para que um composto seja analisado por espectrofotometria, ele deve absorver luz e essa absorção deve ser distinguível daquela decorrente da presença de outras substâncias na amostra. Como a maioria dos compostos absorve radiação ultravioleta, as medidas nesta região do espectro tendem a ser não conclusivas, e as análises geralmente ficam restritas à região do espectro visível. No entanto, se não existirem espécies interferentes, a absorbância no ultravioleta é satisfatória. Por exemplo, as proteínas são analisadas normalmente na região do ultravioleta em 280 nm, pois os grupos aromáticos presentes em praticamente todas as proteínas apresentam absorbância máxima em 280 nm.

EXEMPLO Determinação da Quantidade de Benzeno Presente no Hexano

(a) O hexano puro possui uma absorbância no ultravioleta desprezível acima de um comprimento de onda de 200 nm. Uma solução preparada dissolvendo-se 25,8 mg de benzeno (C_6H_6 , MF 78,11) em hexano e diluindo-se a 250,0 mL tem um pico de absorção em 256 nm e uma absorbância de 0,266 em uma célula de 1,000 cm de caminho óptico. Determine a absortividade molar do benzeno neste comprimento de onda.

Solução A concentração de benzeno é

$$[C_6H_6] = \frac{(0,0258 \text{ g}) / (78,11 \text{ g/mol})}{0,2500 \text{ L}} = 1,321 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Podemos determinar, por meio da lei de Beer, a absortividade molar:

$$\text{Absortividade molar} = \epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{(0,266)}{(1,00 \text{ cm})(1,321 \times 10^{-3} \text{ M})} = 201,3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

(b) Uma amostra de hexano, contaminada com benzeno, tem uma absorbância de 0,070 em 256 nm em uma célula com 5,000 cm de caminho óptico. Determine a concentração de benzeno em mg/L.

Solução Usando a absortividade molar calculada na parte (a) na lei de Beer, encontramos:

$$[C_6H_6] = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0,070}{201,3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} (5,00 \text{ cm})} = 6,95 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[C_6H_6] = \left(6,95 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \left(78,11 \times 10^3 \frac{\text{mg}}{\text{mol}} \right) = 5,4 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Teste a Você Mesmo Uma solução de $KMnO_4$ 0,10 mM apresenta uma absorbância máxima de 0,26 próximo a 525 nm em uma célula de caminho óptico 1,000 cm. Calcule o coeficiente de absortividade molar e a concentração de uma solução cuja absorbância é 0,52 a 525 nm na mesma célula. (**Resposta:** $2600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 0,20 mM)

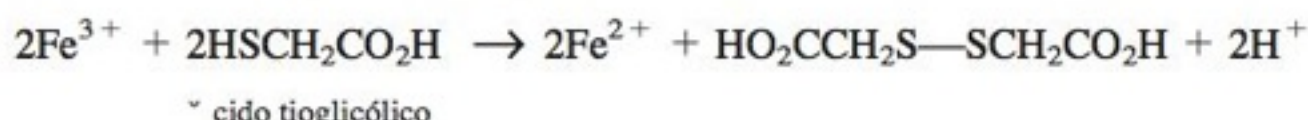
Este exemplo ilustra a medida de absortividade molar feita a partir de uma única solução. Para obtermos um valor mais confiável de absortividade molar, verificando-se ao mesmo tempo se a lei de Beer é obedecida, é melhor medir soluções com concentrações diferentes.

Determinação de Ferro no Soro Sanguíneo

O ferro para biossíntese é transportado através da corrente sanguínea pela proteína *transferrina*, cujos sítios que se ligam ao Fe^{3+} estão mostrados na Figura 17-7. O procedimento a seguir permite medir o teor de ferro presente na transferrina.¹² Essa análise necessita apenas cerca de 1 μg de Fe para uma exatidão entre 2-5%. O sangue humano contém geralmente cerca de 45% em volume de células e 55% em volume de plasma sanguíneo (líquido). Se o sangue for retirado sem um anticoagulante, ele coagula e o líquido que permanece é chamado de *soro*. O soro contém normalmente cerca de 1 μg de Fe/mL ligado à transferrina.

A determinação do teor de ferro no soro tem três etapas:

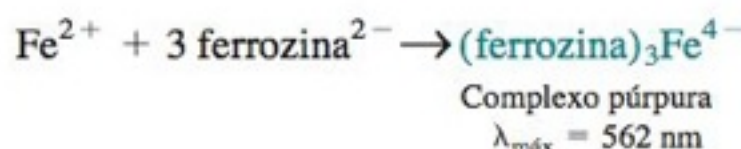
Etapa 1 Reduzimos o Fe^{3+} presente na transferrina a Fe^{2+} , que é liberado pela proteína. Os agentes redutores normalmente usados são o cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}^+\text{Cl}^-$), o ácido tioglicólico ou o ácido ascórbico.



Etapa 2 Adicionamos ácido tricloroacético ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$) para precipitar as proteínas, deixando o Fe^{2+} em solução. Centrifugamos a mistura para separar o precipitado. Se a proteína fosse mantida em solução, ela precipitaria parcialmente na solução final. A dispersão da luz pelas partículas do precipitado pode causar uma leitura errônea da absorbância.



Etapa 3 Transferimos um volume medido do líquido sobrenadante da Etapa 2 para um novo frasco e adicionamos uma solução-tampão mais ferrozina em excesso, para formar um complexo roxo. Medimos a absorbância no pico em 562 nm (Figura 17-8). O tampão fornece um valor de pH no qual a formação do complexo é completa.



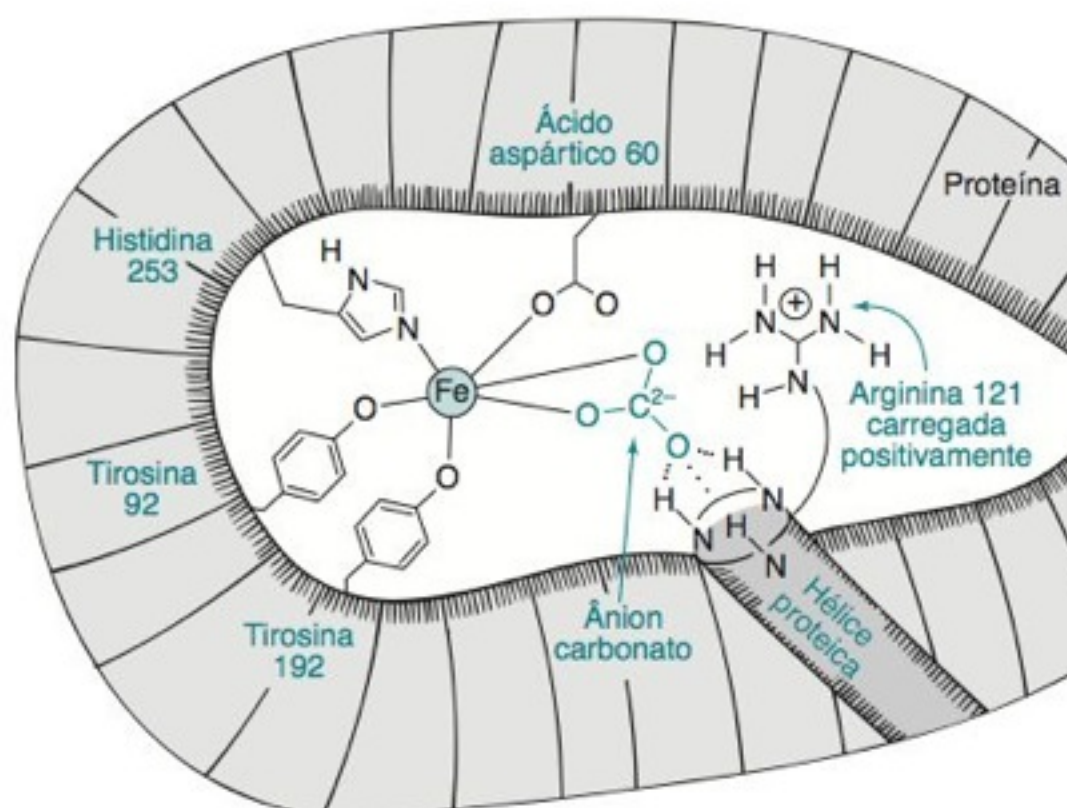
Sobrenadante é a camada de líquido que fica acima do sólido compactado no fundo de um tubo por centrifugação.

O branco descrito aqui contém todas as fontes de absorbância da amostra que desejamos medir, exceto aquela correspondente ao analito. Um branco alternativo para algumas análises contém o analito, mas sem a presença do reagente que produz a espécie colorida. A escolha do branco depende de quais as espécies químicas que interferem na região de comprimento de onda onde é feita a análise do analito.

Na maioria das análises espectrofotométricas, é importante prepararmos um **reagente em branco** que contém todos os reagentes que estão presentes durante as análises, exceto o analito a ser determinado, que é substituído por água destilada. Qualquer absorbância do branco é resultante da cor da ferrozina não complexada, mais a cor decorrente de impurezas de ferro presentes nos reagentes e na vidraria utilizada. *Antes de fazermos quaisquer cálculos devemos subtrair o valor da absorbância do branco do valor da absorbância medida para a amostra em questão.*

Usamos uma série de padrões com diferentes concentrações de ferro para obtermos uma *curva de calibração* (Figura 17-9), verificando ao mesmo tempo a validade da lei de Beer. Os padrões devem ser preparados da mesma maneira como foram preparadas as amostras desconhecidas. A absorbância da amostra desconhecida deve ter seu valor com-

FIGURA 17-7 Cada dois sítios de ligação do ferro na transferrina estão localizados em uma fenda da proteína. O íon Fe^{3+} liga-se a um átomo de nitrogênio do aminoácido histidina e a três átomos de oxigênio da tirosina e do ácido aspártico. O quinto e sexto sítios ligantes do metal são ocupados pelos átomos de oxigênio de um ânion carbonato (CO_3^{2-}), que está ancorado na posição pela interação eletrostática com a carga positiva do aminoácido arginina e pela ligação de hidrogênio com a hélice da proteína. Quando a transferrina é absorvida por uma célula, ela é levada a um compartimento cujo pH é menor do que 5,5. O H^+ então reage com o ligante carbonato para produzir e H_2CO_3 , liberando desse modo o Fe^{3+} da proteína. [Adaptado de E. N. Baker, B. F. Anderson, H. M. Baker, M. Haridas, G. E. Norris, S. V. Rumball e C. A. Smith, "Metal and Anion Binding Sites in Lactoferrin and Related Proteins", *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1067.]



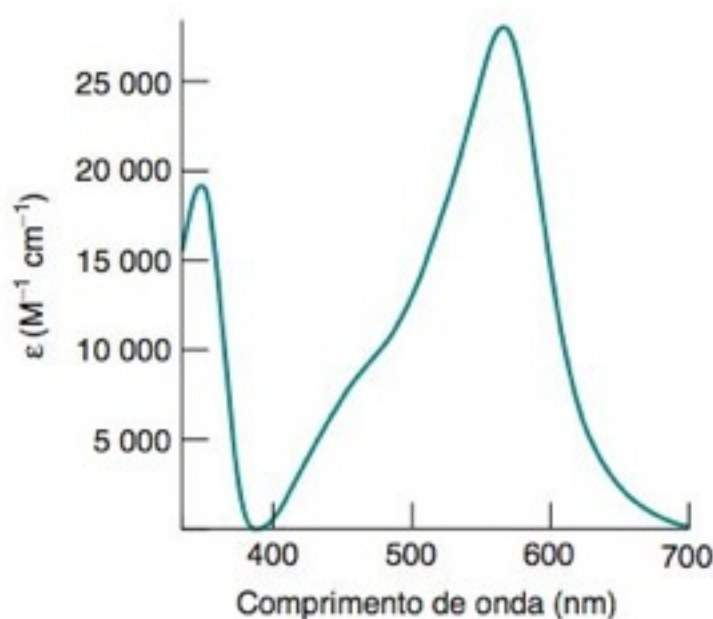
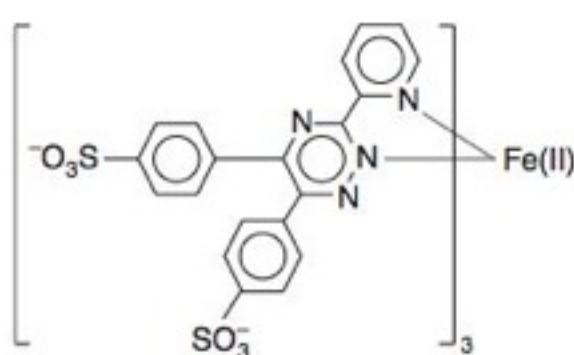
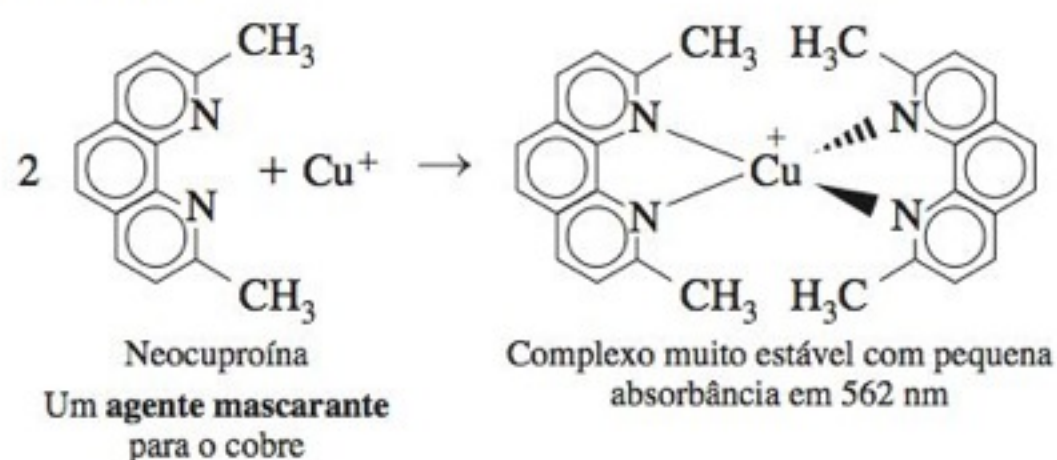


FIGURA 17-8 Espectro de absorção no visível do complexo (ferrozina)₃ Fe(II) usado na análise colorimétrica do ferro.

preendido dentro da região coberta pelos padrões. Um fio de ferro puro (com uma superfície brilhante, sem ferrugem), dissolvido em ácido, é usado para preparar os padrões de ferro mais exatos (veja o Apêndice K). O sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o sulfato de etilenodiamônio ferroso ($\text{Fe}(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) são padrões adequados em trabalhos menos precisos.

Se as amostras desconhecidas e os padrões forem preparados da mesma maneira, e com volumes idênticos, então a quantidade de ferro na amostra desconhecida pode ser calculada a partir da equação de mínimos quadrados para a reta de calibração. Por exemplo, na Figura 17-9, se a amostra desconhecida tiver uma absorvância de 0,357 (após a subtração da absorvância do branco), esta amostra então conterá 3,59 μg de ferro.

Na determinação de ferro que acabamos de descrever, os resultados devem ser cerca de 10% maiores, pois o cobre, também presente no soro, forma um complexo colorido com a ferrozina. Esta interferência é eliminada se adicionarmos neocuproína ou tioureia. Esses reagentes **mascaram** o Cu^+ , pois eles formam complexos fortes com ele, impedindo que o Cu^+ reaja com a ferrozina.



EXEMPLO Análise de Ferro no Soro Sanguíneo

O ferro presente no soro e as soluções-padrão de ferro foram analisadas da seguinte maneira:

- Etapa 1** Para 1,00 mL de amostra são adicionados 2,00 mL de agente redutor e 2,00 mL de ácido para reduzir e liberar o Fe da transferrina.
- Etapa 2** As proteínas do soro são precipitadas com 1,00 mL de ácido tricloroacético a 30% m/m. A mistura é então centrifugada para remover a proteína.
- Etapa 3** Uma alíquota de 4,00 mL de líquido é transferida para um tubo de ensaio limpo e tratada com 1,00 mL de solução contendo a ferrozina e uma solução-tampão. A absorvância dessa solução é medida após 10 minutos de espera.
- Etapa 4** Para construir a curva de calibração da Figura 17-9, emprega-se um volume de 1,00 mL de solução-padrão contendo de 2 a 9 μg de Fe, no lugar do soro sanguíneo.

A absorvância do branco foi 0,038 em 562 nm numa cubeta de 1,000 cm de caminho óptico. A absorvância medida na amostra de soro foi 0,129. Os pontos mostrados na Figura 17-9 foram obtidos subtraindo-se o valor do branco do valor de cada absorvância medida para as soluções-padrão. A equação da reta, ajustada a esses pontos pelo método dos mínimos quadrados, é

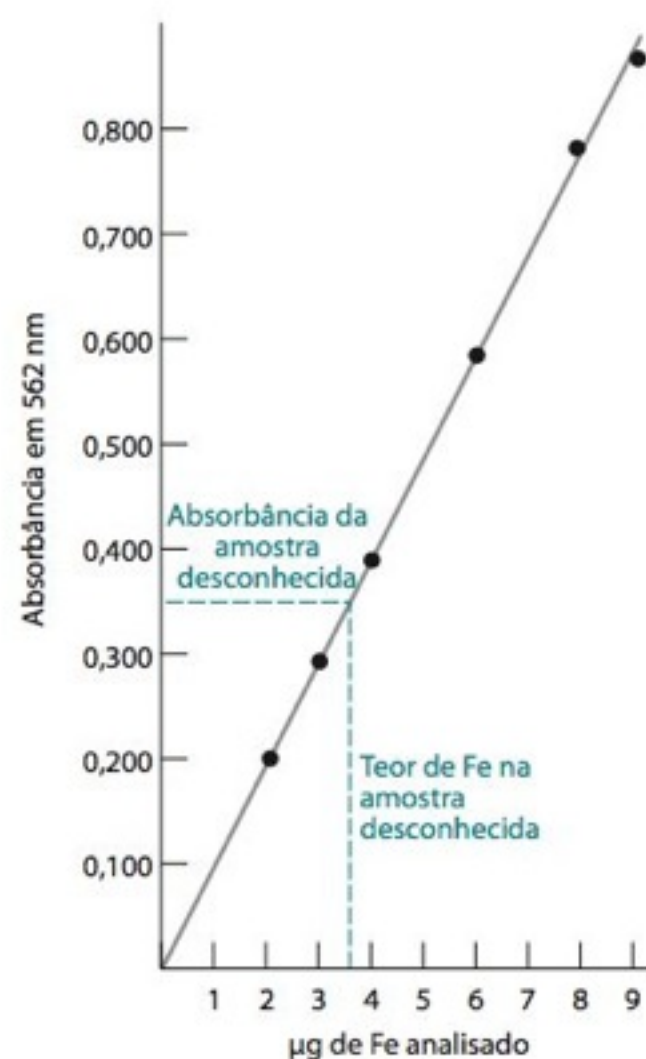


FIGURA 17-9 Curva de calibração, mostrando a validade da lei de Beer, para o complexo (ferrozina)₃ Fe(II) usado na determinação de ferro no soro sanguíneo. Cada amostra foi diluída a um volume final de 5,00 mL. Desse modo, 1,00 μg de ferro é equivalente a uma concentração de $3,58 \times 10^{-6}$ M.

Para encontrar a incerteza em μg de Fe usamos a Equação 4-27.

$$\text{Absorbância} = 0,067_0 \times (\mu\text{g de Fe na amostra inicial}) + 0,001_5$$

Pela lei de Beer o coeficiente linear deve ser 0, e não 0,001₅. Entretanto, usaremos em nossa análise o valor 0,001₅. A partir dos resultados obtidos, calcule a concentração de Fe presente na amostra de soro.

Solução Reescrevendo-se a equação da reta obtida pelo método dos mínimos quadrados e inserindo-se o valor da absorbância corrigida da amostra desconhecida (valor observado de absorbância – branco = 0,129 – 0,038 = 0,091) temos

$$\mu\text{g de Fe na amostra} = \frac{\text{absorbância} - 0,001_5}{0,067_0} = \frac{0,091 - 0,001_5}{0,067_0} = 1,33_6 \mu\text{g}$$

A concentração de Fe no soro é

$$\begin{aligned} [\text{Fe}] &= \text{número de mols de Fe/litro de soro} \\ &= \left(\frac{1,33_6 \times 10^{-6} \text{ g Fe}}{55,845 \text{ g Fe/mol Fe}} \right) / (1,00 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2,39 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

Teste a Você Mesmo Se a absorbância observada é 0,200 e a absorbância do branco é 0,049, qual é a concentração de Fe ($\mu\text{g/mL}$) no soro sanguíneo? (**Resposta:** 2,23 $\mu\text{g/mL}$)

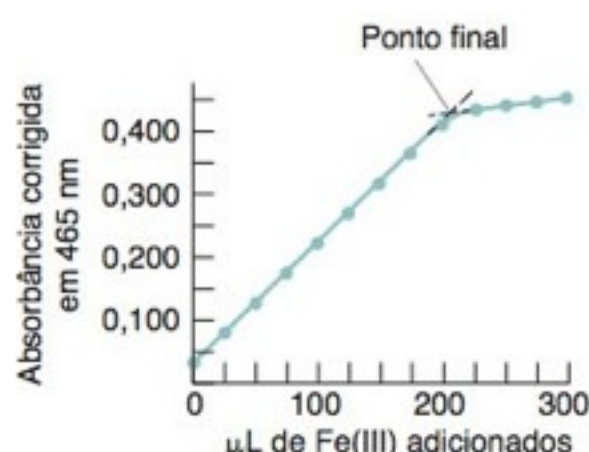
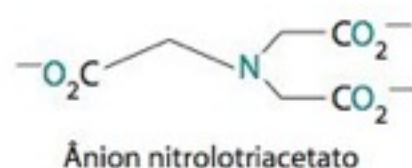


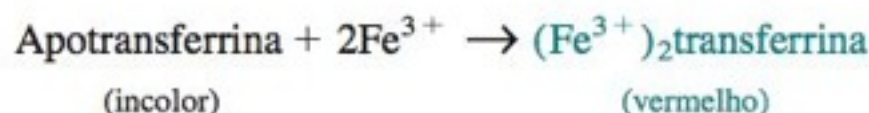
FIGURA 17-10 Titulação espectrofotométrica da transferrina com nitrilotriacetato férrico. A absorbância é corrigida como se não tivesse havido diluição. A absorbância inicial da solução, antes de se adicionar o ferro deve-se a uma impureza colorida.

O nitrilotriacetato férrico é solúvel em pH neutro. Na ausência do nitrilotriacetato, o Fe^{3+} precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em solução neutra. O nitrilotriacetato liga-se ao Fe^{3+} através dos quatro átomos mostrados em azul:



17-5 Titulações Espectrofotométricas

Em uma **titulação espectrofotométrica**, acompanhamos as mudanças de absorbância durante uma titulação para observarmos quando o ponto de equivalência foi atingido. Uma solução da proteína responsável pelo transporte de ferro, a transferrina (Figura 17-7), pode ser titulada com ferro para medir a quantidade de transferrina. A transferrina sem ferro, chamada apotransferrina, é incolor. Cada molécula de proteína, com massa molecular de 81 000, liga-se a dois íons Fe^{3+} . Quando o ferro se liga à proteína, aparece uma cor vermelha com absorbância máxima em um comprimento de onda de 465 nm. A absorbância é proporcional à concentração de ferro ligado à proteína. Portanto, a absorbância pode ser usada para seguir o curso da titulação de uma quantidade desconhecida de apotransferrina com uma solução-padrão de Fe^{3+} .



Esta titulação funciona muito bem para uma solução purificada de transferrina, mas não é muito apropriada para o soro sanguíneo devido à cor de fundo neste caso.

A Figura 17-10 mostra a titulação de 2,000 mL de uma solução de apotransferrina com solução de nitrilotriacetato férrico 1,79 mM. Quando o ferro é adicionado à proteína, a cor vermelha começa a aparecer e a absorbância aumenta. Quando a proteína está saturada, o ferro não se liga mais a ela, e a curva muda de inclinação. A interseção, em 203 μL , obtida pela extrapolação das duas retas na curva de titulação da Figura 17-10, é considerada como o ponto final. A absorbância continua aumentando lentamente após o ponto de equivalência, pois o complexo nitrilotriacetato férrico possui uma certa absorbância em 465 nm.

A quantidade de Fe^{3+} necessária para a reação completa na Figura 17-10 é $(203 \times 10^{-6} \text{ L}) \times (1,79 \times 10^{-3} \text{ mol/L}) = 0,363 \mu\text{mol}$. Cada molécula de proteína se liga a 2 íons Fe^{3+} , de modo que o número de mols de proteína na amostra deve ser $\frac{1}{2}(0,363 \mu\text{mol}) = 0,182 \mu\text{mol}$.

Para fazer o gráfico da Figura 17-10 deve-se considerar o efeito da diluição, pois o volume é diferente a cada ponto. Cada ponto marcado no gráfico representa a absorbância que deveria ser observada se a solução não fosse diluída de seu volume original de 2,000 mL.

$$\text{Absorbância corrigida} = \left(\frac{\text{volume total}}{\text{volume inicial}} \right) (\text{absorbância observada}) \quad (17-7)$$

EXEMPLO Correção da Absorbância para o Efeito da Diluição

A absorbância medida após a adição de 125 μL (= 0,125 mL) de nitrilotriacetato férrico a 2,000 mL de apotransferrina foi de 0,260. Calcule a absorbância correta que deverá ser marcada na Figura 17-10.

Solução O volume total foi de $2,000 + 0,125 = 2,125$ mL. Se o volume fosse de 2,000 mL, a absorvância seria maior do que 0,260 por um fator de $2,125/2,000$.

$$\text{Absorvância corrigida} = \left(\frac{2,125 \text{ mL}}{2,000 \text{ mL}} \right) (0,260) = 0,276$$

A absorvância marcada na Figura 17-10 é 0,276.

Teste a Você Mesmo Em uma outra titulação, a absorvância após a adição de 75 μL de nitrilotriacetato férrico a 1,500 mL de apotransferrina foi de 0,222. Calcule a absorvância corrigida. (**Resposta:** 0,233)

17-6 O que Acontece Quando uma Molécula Absorve Luz?

Quando uma molécula absorve um fóton, ela é promovida para um *estado excitado* mais energético (Figura 17-3). Por outro lado, quando uma molécula emite um fóton, sua energia diminui de uma quantidade igual à energia do fóton.

Para termos um exemplo concreto, vamos considerar o formaldeído na Figura 17-11a. Em seu estado fundamental, a molécula é plana com uma ligação dupla entre os átomos de carbono e oxigênio. A partir da estrutura de Lewis do formaldeído, esperamos que dois pares de elétrons não ligantes estejam localizados no átomo de oxigênio. A ligação dupla é formada por uma ligação sigma entre o carbono e o oxigênio e uma ligação pi proveniente dos orbitais atômicos $2p_y$ (fora do plano) do carbono e do oxigênio.

Estados Eletrônicos do Formaldeído

Os **orbitais moleculares** descrevem a distribuição de elétrons em uma molécula, assim como os **orbitais atômicos** descrevem a distribuição dos elétrons em um átomo. No diagrama de orbital molecular para a molécula do formaldeído, na Figura 17-12, um dos orbitais não ligantes do oxigênio está misturado com os três orbitais sigma ligantes. Esses quatro orbitais, representados de σ_1 a σ_4 , são cada um deles ocupados por um par de elétrons com spins opostos (número quântico de spin = $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$). Em um estado de maior energia está o orbital pi ligante (π) ocupado, proveniente dos orbitais atômicos p_y dos átomos de carbono e de oxigênio. O orbital ocupado de maior energia é o orbital não ligante (n), formado principalmente pelo orbital atômico $2p_x$ do oxigênio. O orbital não ocupado de menor energia é o orbital pi antiligante (π^*). Um elétron nesse orbital produz uma repulsão, em vez de uma atração, entre os átomos de carbono e oxigênio.

Em uma **transição eletrônica**, um elétron de um orbital molecular se move para outro orbital, causando um aumento ou uma diminuição simultânea na energia associada à molécula. A transição eletrônica de menor energia do formaldeído promove um elétron não ligante (n) para um orbital pi antiligante (π^*).¹³ Existem de fato duas transições possíveis, dependendo dos números quânticos de spin no estado excitado (Figura 17-13). O estado onde os spins estão em posição oposta é chamado de **estado singleto**. Se os spins estiverem paralelos, tem-se o chamado **estado tripleto**.

Os estados singleto e tripleto de menor energia são chamados de S_1 e T_1 , respectivamente. Em geral, T_1 possui energia menor que S_1 . No formaldeído, a transição $n \rightarrow \pi^*(T_1)$ precisa absorver luz visível com um comprimento de onda de 397 nm. A transição $n \rightarrow \pi^*(S_1)$ ocorre quando radiação ultravioleta com um comprimento de onda de 355 nm é absorvida.

Com uma transição eletrônica próxima de 397 nm, esperaríamos com base na Tabela 17-1 que as soluções de formaldeído fossem verde-amareladas. Na realidade, o formaldeído é incolor, pois a probabilidade de ele sofrer qualquer transição entre os estados singleto e tripleto (tal como $n(S_0) \rightarrow \pi^*(T_1)$) é muito pequena. A solução absorve tão pouca luz em 397 nm, que os nossos olhos não conseguem perceber nenhuma absorvância. As transições singleto-singleto, como $n(S_0) \rightarrow \pi^*(S_1)$, são muito mais prováveis e a absorção na região do ultravioleta é mais intensa.

Embora o formaldeído seja uma molécula plana em seu estado fundamental, ele apresenta uma estrutura piramidal tanto nos estados excitados S_1 (Figura 17-11b) quanto T_1 . A promoção de um elétron não ligante para o orbital antiligante C—O aumenta o tamanho da ligação C—O e modifica a geometria molecular.

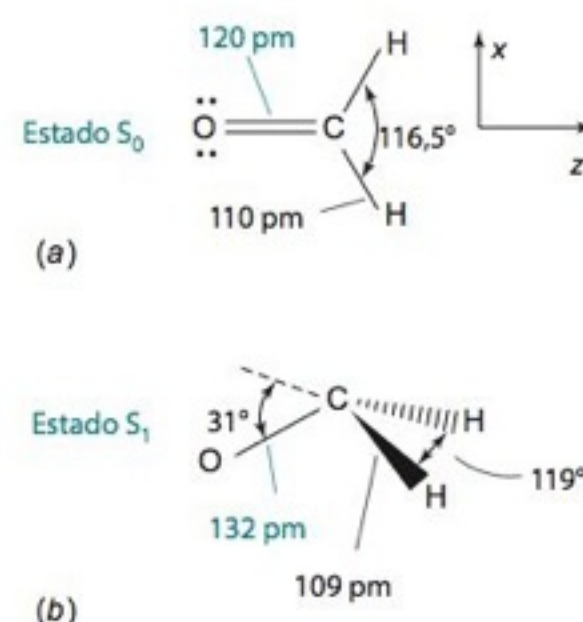


FIGURA 17-11 Geometria da molécula de formaldeído. (a) Estado fundamental. (b) Estado singleto excitado de menor energia.

O estado tripleto se divide em três níveis de energia ligeiramente diferentes em um campo magnético, mas o estado singleto não se divide.

Quanto menor for o comprimento de onda da radiação eletromagnética, maior será a sua energia.

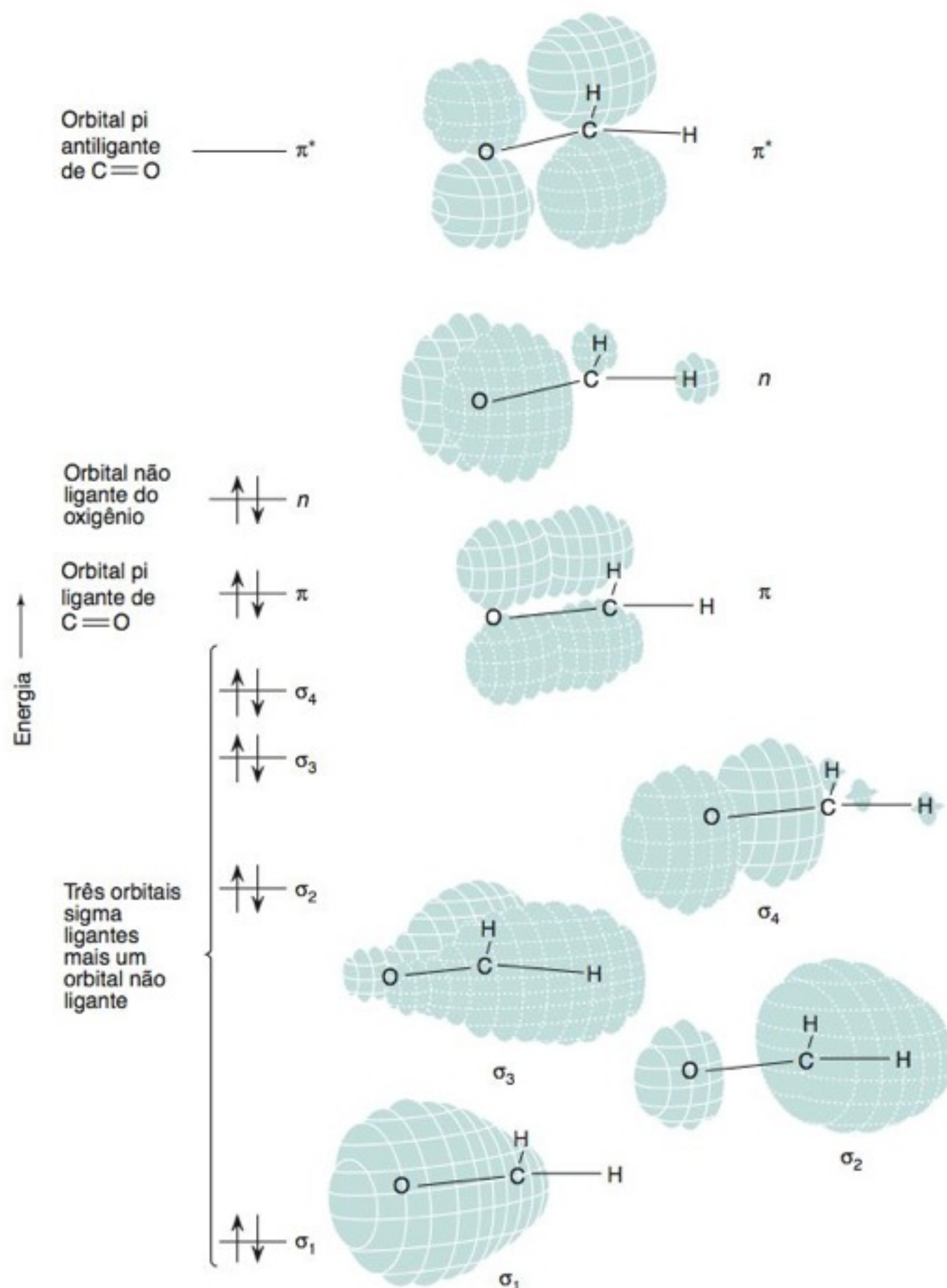


FIGURA 17-12 Diagrama de orbital molecular da molécula de formaldeído, mostrando os níveis de energia e as formas dos orbitais. O sistema de coordenadas da molécula foi definido na Figura 17-11. [De W. L. Jorgensen e L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals* (New York: Academic Press, 1973).]

Uma molécula não linear com n átomos possui $3n - 6$ modos de vibração e três modos possíveis de rotação. Uma molécula linear pode rodar apenas em dois eixos, consequentemente, ela apresenta $3n - 5$ modos de vibração e dois modos de rotação.

A vibração de estiramento C—O do formaldeído é reduzida de $1\,746\text{ cm}^{-1}$, no estado S_0 , para $1\,183\text{ cm}^{-1}$, no estado S_1 . Isso ocorre porque a força da ligação C—O diminui quando o orbital antiligante π^* está ocupado.

Em um forno de micro-ondas os alimentos são aquecidos pela transferência de energia rotacional para as moléculas de água nos alimentos.

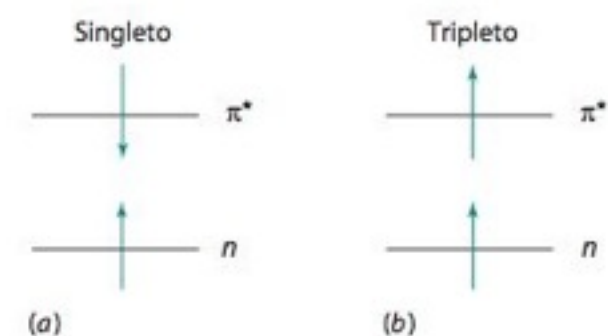


FIGURA 17-13 Diagrama mostrando os dois estados eletrônicos possíveis que surgem a partir de uma transição $n \rightarrow \pi^*$. (a) Estado singlete excitado, S_1 . (b) Estado tripleto excitado, T_1 .

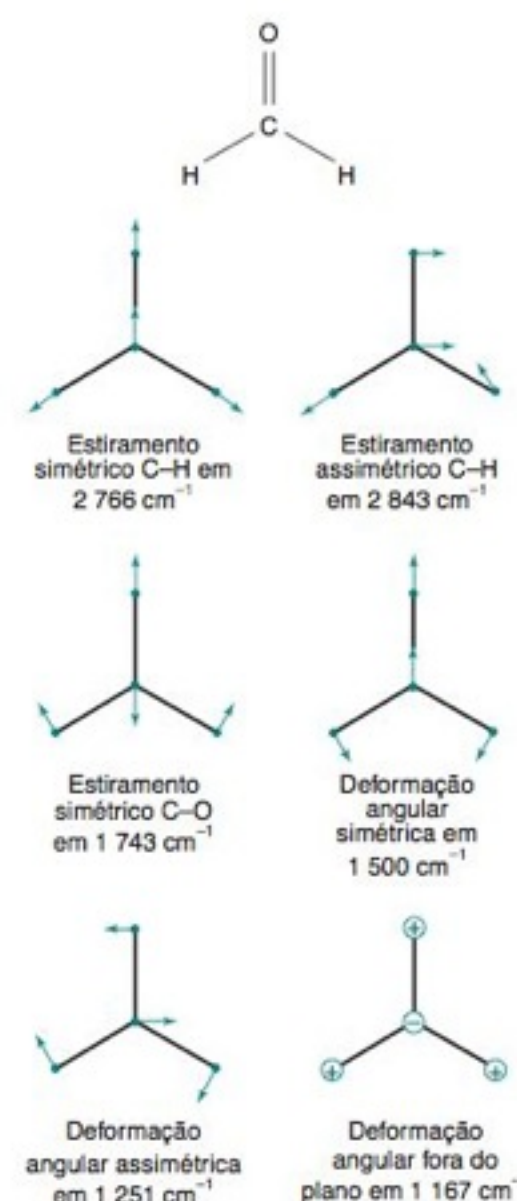


FIGURA 17-14 Os seis tipos de vibrações da molécula do formaldeído. O número de onda da radiação infravermelha necessário para estimular cada tipo de movimento é definido em unidades de centímetro recíproco, cm^{-1} .

Estados Vibracional e Rotacional do Formaldeído

A absorção de radiação visível e ultravioleta promove os elétrons do formaldeído para orbitais de maior energia. As radiações infravermelha e de micro-ondas não são suficientemente energéticas para induzirem transições eletrônicas, mas elas podem modificar o movimento vibracional ou rotacional de uma molécula.

Cada um dos quatro átomos na molécula do formaldeído pode se mover no espaço ao longo dos três eixos, de modo que a molécula inteira pode se mover de $4 \times 3 = 12$ maneiras diferentes. Três desses movimentos correspondem à translação da molécula inteira nas direções x , y e z . Outros três movimentos correspondem à rotação sobre os eixos x , y e z da molécula. Os seis movimentos restantes representam as vibrações da molécula mostradas na Figura 17-14.

Quando o formaldeído absorve um fóton infravermelho com um número de onda de $1\,251\text{ cm}^{-1}$ ($= 14,97\text{ kJ/mol}$), a vibração de deformação assimétrica na Figura 17-14 é estimulada: as oscilações dos átomos aumentam de amplitude, e a energia da molécula aumenta.

Os espaços (as diferenças) entre os níveis de energia rotacional de uma molécula são menores que os espaços entre os níveis de energia vibracional. Uma molécula no estado rotacional fundamental pode absorver fótons de micro-ondas com energias de $0,029\,07$ ou $0,087\,16\text{ kJ/mol}$ (comprimentos de onda de $4,115$ ou $1,372\text{ mm}$) para ser promovida aos dois estados excitados de menor energia. A absorção de radiação de micro-ondas faz a molécula girar mais rápido do que ela normalmente giraria em seu estado fundamental.

Transições Eletrônicas, Vibracionais e Rotacionais Combinadas

Em geral, quando uma molécula absorve luz tendo energia suficiente para provocar uma transição eletrônica, ocorrem também as **transições rotacional e vibracional** – isto é, mudanças nos estados rotacional e vibracional. O formaldeído pode absorver um fóton com a energia certa para promover as seguintes mudanças simultâneas: (1) uma transição do estado eletrônico S_0 para o estado eletrônico S_1 ; (2) uma mudança na energia vibracional de um estado vibracional fundamental S_0 para um estado vibracional S_1 ; e (3) uma transição de um estado rotacional S_0 para um estado rotacional S_1 diferente.

As bandas de absorção eletrônica geralmente são muito largas (Figura 17-8) porque vários níveis rotacionais e vibracionais diferentes estão disponíveis em energias ligeiramente diferentes. Uma molécula pode absorver fótons com uma grande faixa de energias e ainda ser promovida de um estado eletrônico fundamental para um determinado estado eletrônico excitado.

O que Acontece com a Energia Absorvida?

Suponha que a absorção de energia promova uma molécula de um estado eletrônico fundamental, S_0 , para um nível excitado rotacional e vibracionalmente de um estado eletrônico excitado S_1 (Figura 17-15). Geralmente o primeiro processo após a absorção é uma *relaxação vibracional* para o nível vibracional mais baixo de S_1 . Nessa transição *não radiativa*, chamada de R_1 na Figura 17-15, a energia vibracional é transferida para outras moléculas (solvente, por exemplo) através de colisões e não através da emissão de um fóton. O efeito global vem a ser a conversão de parte da energia do fóton absorvido em calor, que se distribui por todo o meio.

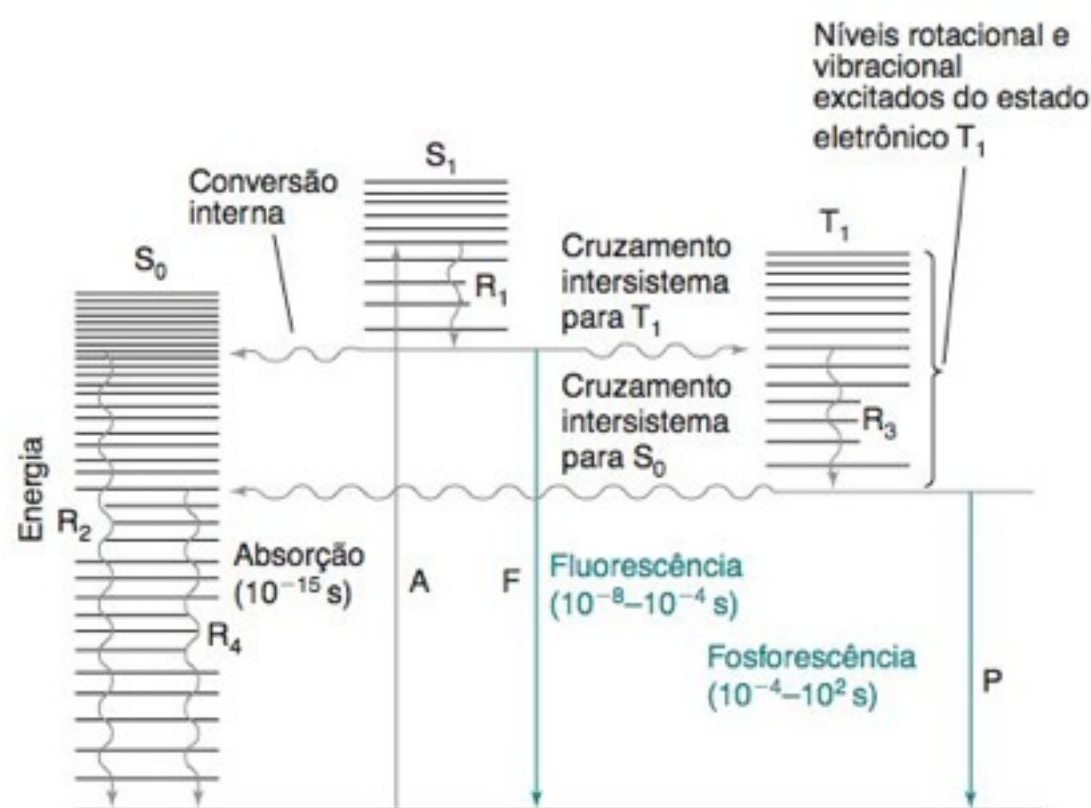


FIGURA 17-15 Processos físicos que podem ocorrer após cada molécula absorver um fóton ultravioleta ou visível. S_0 é o estado eletrônico fundamental da molécula. S_1 e T_1 são os estados excitados singlete e tripleto de mais baixa energia, respectivamente. As setas retas representam os processos envolvendo fótons, e as setas onduladas são as transições não radiativas. R representa relaxação vibracional. A absorção pode terminar em qualquer um dos níveis vibracionais de S_1 , e não apenas no nível que é mostrado. A fluorescência e a fosforescência podem terminar em qualquer um dos níveis vibracionais de S_0 .

No nível S_1 , podem ocorrer vários eventos. A molécula pode entrar em um nível vibracional altamente excitado de S_0 tendo a mesma energia de S_1 . Este fenômeno é conhecido como *conversão interna* (CI). Desse estado excitado, a molécula pode passar por um processo de relaxação, retornando ao estado vibracional fundamental, e então transferir sua energia para as moléculas vizinhas através de colisões. Esse processo não radiativo é chamado de R_2 . Se uma molécula segue a sequência A- R_1 -CI- R_2 na Figura 17-15, toda a energia do fóton será convertida em calor.

Por outro lado, a molécula pode passar de S_1 para um nível vibracional excitado de T_1 . Tal evento é conhecido como *cruzamento intersistemas* (CIS). Seguindo o processo de relaxação vibracional não radiativo R_3 , a molécula se encontra no menor nível vibracional de energia de T_1 . A partir daqui, a molécula pode sofrer um segundo cruzamento intersistemas para S_0 , seguido pela relaxação não radiativa R_4 . Todos os processos que citamos até agora simplesmente convertem luz em calor.

Uma molécula pode também relaxar de S_1 para T_1 para S_0 emitindo um fóton. A transição radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ é conhecida como **fluorescência** (Boxe 17-2), e a transição $T_1 \rightarrow S_0$ é chamada **fosforescência**. As velocidades relativas de conversão interna, cruzamento

As transições vibracionais normalmente envolvem transições rotacionais simultâneas. As transições eletrônicas normalmente envolvem transições vibracionais e rotacionais simultâneas.

Conversão interna é uma transição não radiativa entre estados com os mesmos números quânticos de spin (por exemplo, $S_1 \rightarrow S_0$).

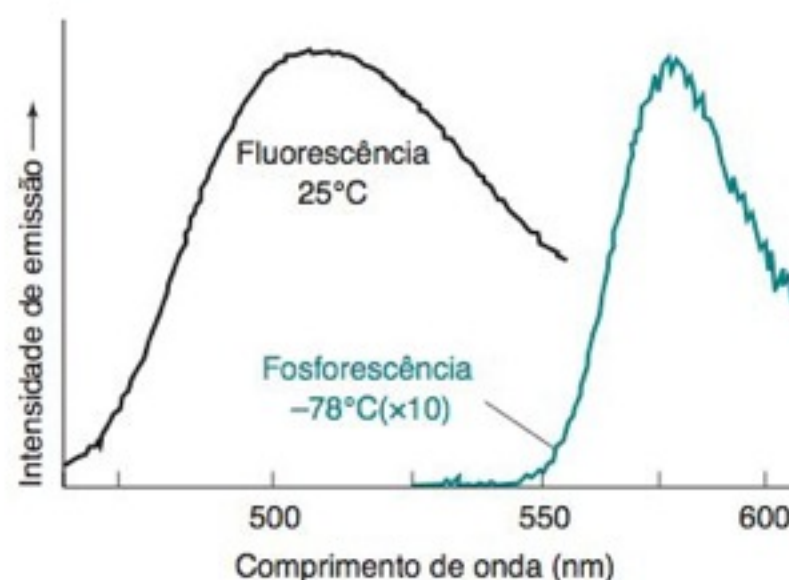
Cruzamento intersistemas é uma transição não radiativa entre estados com números quânticos de spin diferentes (por exemplo, $T_1 \rightarrow S_0$).

Fluorescência é a emissão de um fóton durante uma transição entre estados com o mesmo número quântico de spin (isto é, $S_1 \rightarrow S_0$).

Fosforescência é a emissão de um fóton durante uma transição entre estados com números quânticos de spin diferentes (por exemplo, $T_1 \rightarrow S_0$).

intersistemas, fluorescência e fosforescência dependem da molécula, do solvente e de condições, como a temperatura e a pressão. A energia da fosforescência é menor que a energia da fluorescência, de modo que a fosforescência ocorre em comprimentos de onda maiores do que a fluorescência (Figura 17-16).

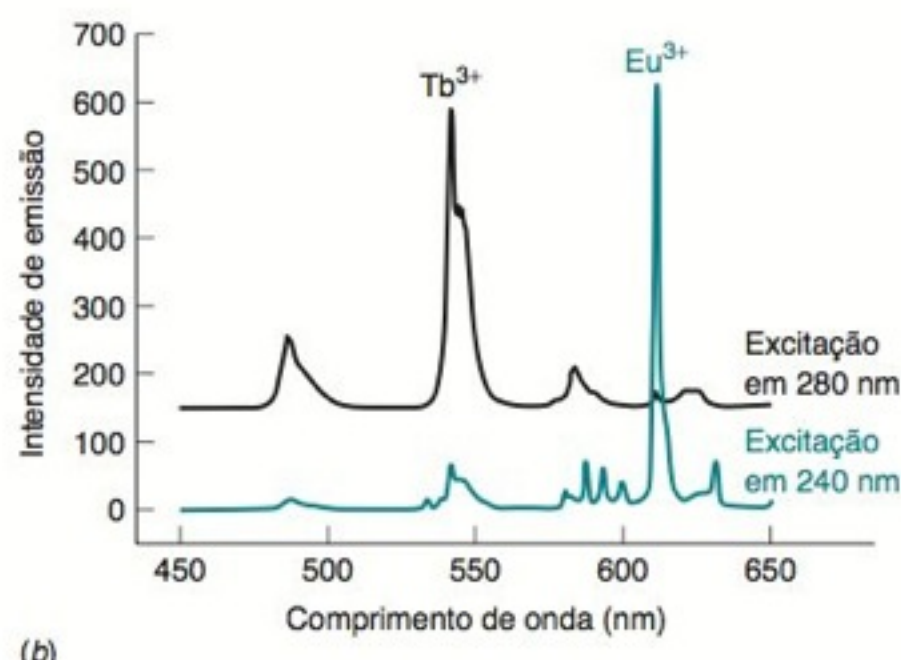
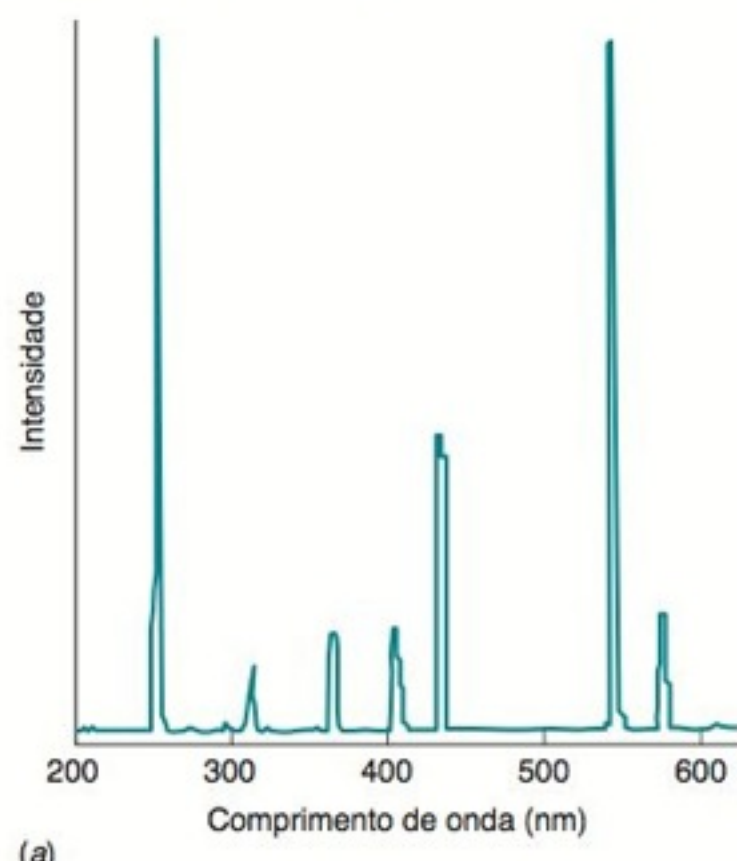
FIGURA 17-16 Exemplo mostrando que, para uma mesma molécula, a fosforescência vem de um nível de energia mais baixo que a fluorescência. O sinal proveniente da fosforescência é ~10 vezes menos intenso que o sinal correspondente da fluorescência e só é observável quando a amostra é resfriada. [Dados de J. C. Fister, III, J. M. Harris, D. Rank e W. Wacholtz, "Molecular Photophysics of Acridine Yellow Studied by Phosphorescence and Delayed Fluorescence", *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 1208.]



BOXE 17-2 A Fluorescência ao Nosso Redor

Uma lâmpada fluorescente é um tubo de vidro contendo vapor de mercúrio. As paredes internas são revestidas com uma combinação de *fósforos* vermelho e verde (substâncias luminescentes). O fósforo vermelho consiste em Eu^{3+} dopado em Y_2O_3 . O fósforo verde de Tb^{3+} dopado em $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. Os átomos de mercúrio, promovidos a um estado excitado pela corrente elétrica que circula pela lâmpada, emitem principal-

mente radiação ultravioleta em 185 e 254 nm, e uma série de linhas na região do visível, como se vê na figura (a). A emissão do Hg por si só parece azul a nossos olhos. Quando a radiação é absorvida pelo fósforo, Eu^{3+} emite luz vermelha em 612 nm, e Tb^{3+} emite luz verde em 542 nm. A combinação das radiações azul, vermelha e verde parece branca aos nossos olhos.

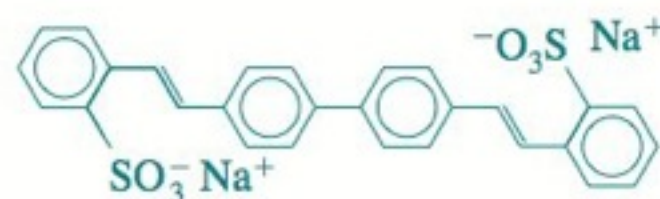


(a) Espectro de emissão do vapor de mercúrio. [De S. R. Goode e L. A. Metz, "Emission Spectroscopy in the Undergraduate Laboratory", *J. Chem. Ed.* **2003**, 80, 1455.]
(b) Espectro de emissão de fósforo raspado do interior de uma lâmpada fluorescente compacta. Tb^{3+} é seletivamente excitado em 280 nm e Eu^{3+} é seletivamente excitado em 240 nm. [De C. Degli Esposti e L. Bizzochi, "The Radiative Decay of Green and Red Photoluminescent Phosphors", *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 839.]

Uma lâmpada fluorescente de 13 W, com base de rosca, foi projetada para substituir uma lâmpada incandescente de 60 W fornecendo a mesma intensidade luminosa. A vida média útil de uma lâmpada fluorescente é de 10.000 h, enquanto uma lâmpada incandescente, equivalente em luminosidade, dura apenas 750 h. O custo mais elevado das lâmpadas fluorescentes, em relação às incandescentes, é plenamente compensado pela economia que sua maior vida útil e seu baixo consumo de energia elétrica trazem.

A maioria dos tecidos brancos também apresenta fluorescência. Apenas para diversão, ligue uma lâmpada ultravioleta em um quarto escuro, onde estejam várias pessoas (*mas não olhe diretamente para a lâmpada*). Você irá descobrir uma quantida-

de surpreendente de emissões pelos tecidos brancos (roupas, cadarços de sapatos e inúmeros outros objetos) contendo compostos fluorescentes para aumentar a brancura. Você também se surpreenderá de ver a fluorescência dos dentes e de áreas recém-contundidas da pele que não mostram a superfície machucada. Outras excelentes demonstrações de fluorescência e fosforescência foram descritas na literatura.¹⁴



Exemplo de um branqueador fluorescente adicionado ao sabão de lavar roupas.

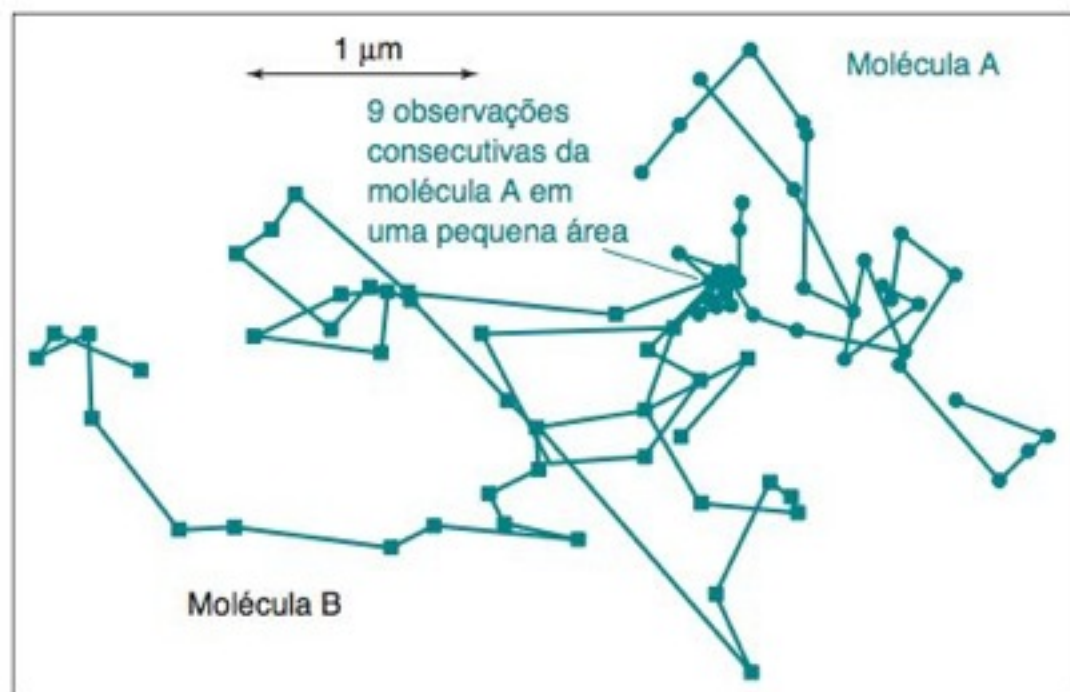


FIGURA 17-17 Rastros produzidos por duas moléculas de Rodamina 6G 20 pM adsorvidas em sílica gel e observadas pela integração de sinais de fluorescência em períodos de 0,20 s e em intervalos de 0,78 s. Alguns pontos não se encontram conectados, devido ao desaparecimento da molécula acima ou abaixo do plano focal do filme de 0,45 μm de espessura, não sendo observada em um intervalo definido para a observação. Nos nove períodos em que a molécula A estava em uma área, ela podia estar adsorvida em uma partícula de sílica. Cada molécula, individualmente, emite milhares de fótons durante 0,2 s quando seu estado de energia oscila entre fundamental e excitado. Apenas uma fração desses fótons atinge o detector, que para cada fóton recebido produz uma avalanche de ~ 10 - 50 elétrons. [De K. S. McCain, D. C. Hanley e J. M. Harris, "Single-Molecule Fluorescence Trajectories for Investigating Molecular Transport in Thin Silica Sol-Gel Films", *Anal. Chem.* **2003**, 75, 4351.]

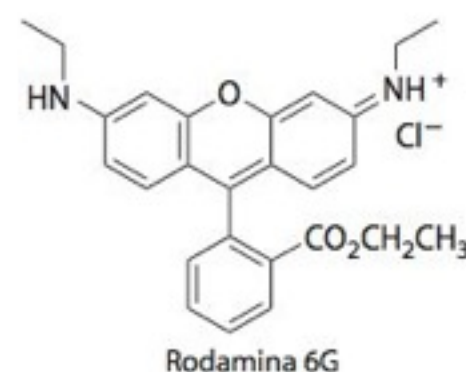
A fluorescência e a fosforescência são fenômenos relativamente raros. As moléculas geralmente decaem do estado excitado por meio de transições não radiativas. O *tempo de vida* da fluorescência é sempre muito curto (10^{-8} a 10^{-4} s). O tempo de vida da fosforescência é muito longo (10^{-4} a 10^2 s) porque a fosforescência envolve uma mudança nos números quânticos de spin (de dois elétrons não emparelhados para nenhum elétron não emparelhado), o que é um evento improvável. Poucos materiais, como o aluminato de estrôncio dopado com európio e disprosio ($\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu:Dy}$), exibem fosforescência durante horas após exposição à luz.¹⁵ Uma aplicação desse material é na iluminação das saídas de emergência quando a energia acaba.

O *tempo de vida* de um estado é o tempo necessário para que a população desse estado decaia a um valor igual a $1/e$ vezes o seu valor inicial, onde e é a base do logaritmo natural.

17-7 Luminescência

A fluorescência e a fosforescência são exemplos de **luminescência**, que é a emissão de luz a partir de qualquer estado excitado de uma molécula. As medidas de luminescência são inerentemente mais sensíveis do que as medidas de absorção. Imagine que você esteja em um estádio esportivo à noite; as luzes estão apagadas, mas cada um dos 50 000 espectadores está segurando uma vela acesa. Se 500 pessoas apagarem suas velas, você dificilmente notará alguma diferença. Imagine agora que o estádio esteja completamente às escuras e, então, 500 pessoas acendem repentinamente suas velas. Nesse caso, o efeito visual será muito mais intenso. O primeiro exemplo é semelhante à mudança de transmitância de 100% para 99%, que é equivalente a uma absorbância de $-\log 0,99 = 0,0044$. É muito difícil medirmos esta absorbância tão pequena, pois a luz de fundo é muito brilhante. O segundo exemplo é análogo à observação da fluorescência de 1% das moléculas em uma amostra. Contra um fundo escuro, a fluorescência é considerável.

O fenômeno da luminescência é suficientemente sensível para identificar uma *única molécula*.¹⁶ A Figura 17-17 mostra os rastros observados, em intervalos de 0,78 s, de duas moléculas de Rodamina 6G, um composto altamente fluorescente, adsorvidas em uma fina camada de sílica gel. Estas observações diretas confirmam o modelo proposto em 1905 por Albert Einstein para a difusão aleatória das moléculas.



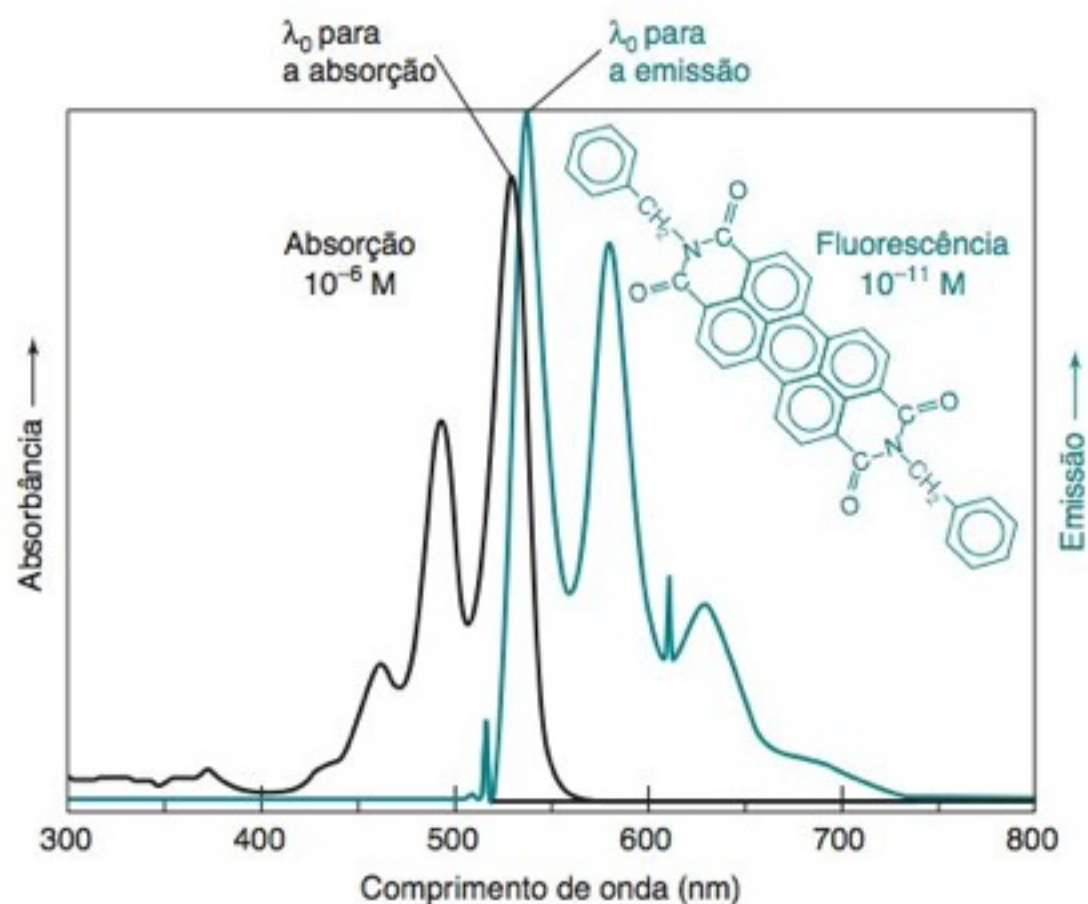
Relação entre Espectros de Absorção e de Emissão

A Figura 17-15 mostra que a fluorescência e a fosforescência têm uma energia menor do que a radiação absorvida (*a energia de excitação*), ou seja, as moléculas emitem radiação em maiores comprimentos de onda do que os comprimentos de onda da radiação que elas absorvem. Exemplos podem ser vistos na Figura 17-18 e na Prancha 16 do Encarte em Cores.

A Figura 17-19 explica por que a emissão surge em um nível de energia mais baixo do que a absorção e também porque o espectro de emissão é, aproximadamente, a imagem especular do espectro de absorção. No espectro de absorção, o comprimento de onda λ_0 corresponde à transição do nível vibracional fundamental de S_0 para o nível vibracional mais baixo de S_1 . A absorção máxima em maior energia (comprimento de onda mais curto) corresponde à transição S_0 para S_1 acompanhada pela absorção de um ou mais quanta de energia vibracional. Em solventes polares, a estrutura vibracional é frequentemente expandida além de um limite de identificação, e apenas uma forma alargada da região de absorção é observada. Em solventes menos polares ou apolares a estrutura vibracional é observada.

Após a absorção, as moléculas S_1 excitadas vibracionalmente relaxam de volta para o nível vibracional mais baixo de S_1 antes de emitirem qualquer radiação. A emissão de S_1 na Figura 17-19 pode ir para qualquer nível vibracional de S_0 . A transição de maior ener-

FIGURA 17-18 Espectros de absorção (linha escura) e emissão (linha colorida) de bis(benzilimido)perileno em solução de diclorometano, ilustrando a relação de imagens especulares entre os fenômenos de absorção e emissão. A solução 10^{-11} M usada para as medidas de emissão continha em média 10 moléculas de analito no volume atingido pelo feixe do *laser* de excitação em 514 nm. [De P. J. G. Goulet, N. P. W. Pieczonka e R. F. Aroca, "Overtones and Combinations in Single-Molecule Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering Spectra", *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1918.]



gia surge no comprimento de onda λ_0 , com uma série de picos seguidos em uma região de maior comprimento de onda. Os espectros de absorção e emissão terão uma relação aproximada de uma imagem especular se os espaços entre os níveis vibracionais forem aproximadamente iguais e se as probabilidades de transição forem semelhantes.

As transições λ_0 na Figura 17-18 (e depois na Figura 17-22) não se superpõem exatamente. No espectro de emissão, λ_0 vem em uma energia ligeiramente inferior do que no espectro de absorção. O motivo está explicado na Figura 17-20. Uma molécula que absorve radiação está inicialmente no seu estado eletrônico fundamental S_0 . Essa molécula possui uma certa geometria e está sujeita à solvatação. Suponha que o estado excitado seja S_1 . A transição eletrônica é mais rápida que as vibrações dos átomos e o movimento de translação das moléculas de solvente. Quando a radiação é absorvida inicialmente, a molécula excitada no estado S_1 ainda possui sua solvatação e sua geometria correspondentes ao estado S_0 . Um pouco após a excitação, a geometria e a solvatação mudam para valores

As transições eletrônicas são tão rápidas que, em relação ao movimento dos núcleos atômicos, cada átomo mantém praticamente a mesma posição e possuindo a mesma quantidade de movimento após a transição. Este vem a ser o *princípio de Franck-Condon*.

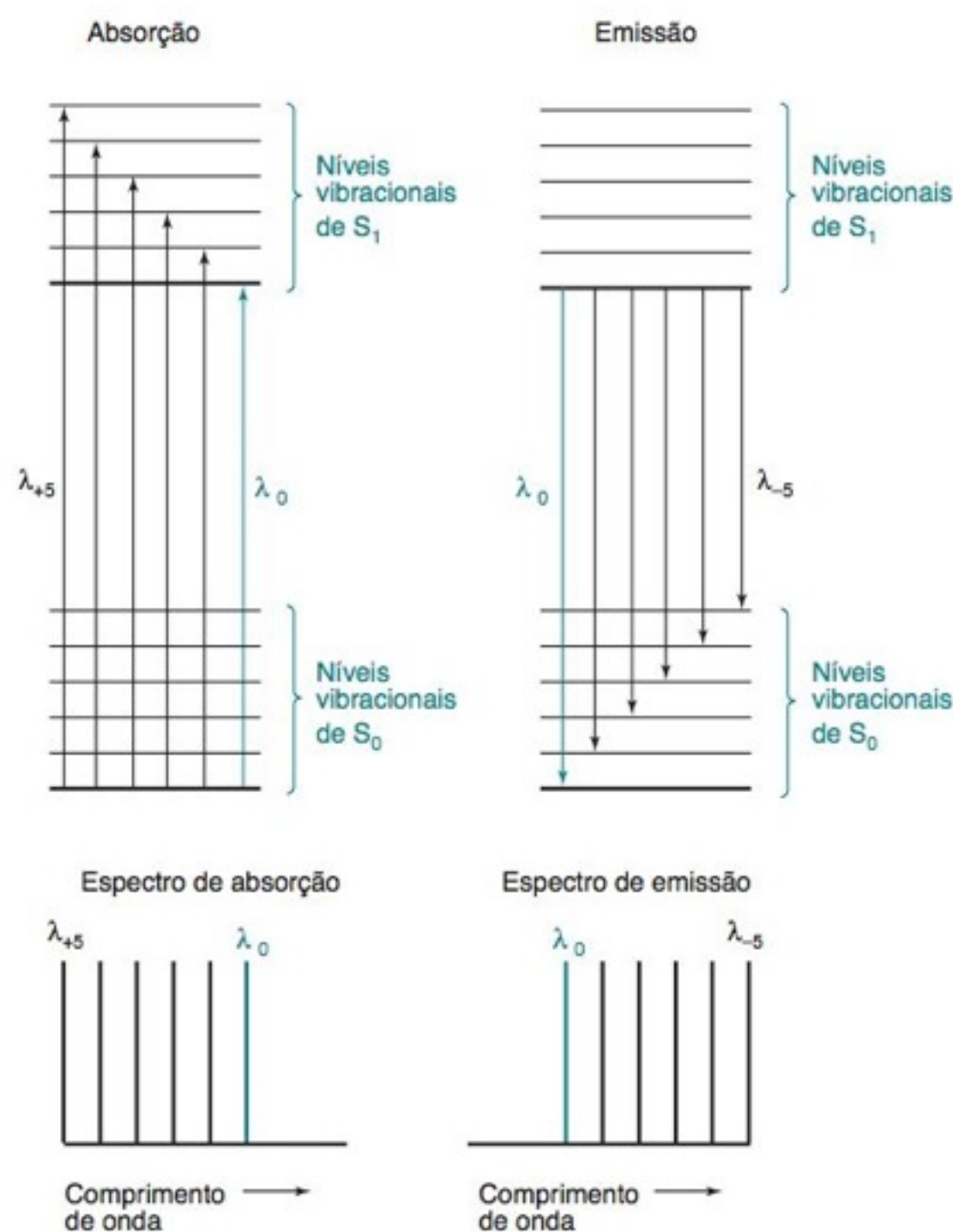


Figura 17-19 Diagrama de níveis de energia mostrando por que uma estrutura é vista nos espectros de absorção e de emissão e por que os espectros são imagens especulares aproximadas de cada um. Na absorção, o comprimento de onda λ_0 corresponde à menor energia e λ_{+5} à maior. Na emissão, o comprimento de onda λ_0 corresponde à maior energia e λ_{-5} à menor energia.

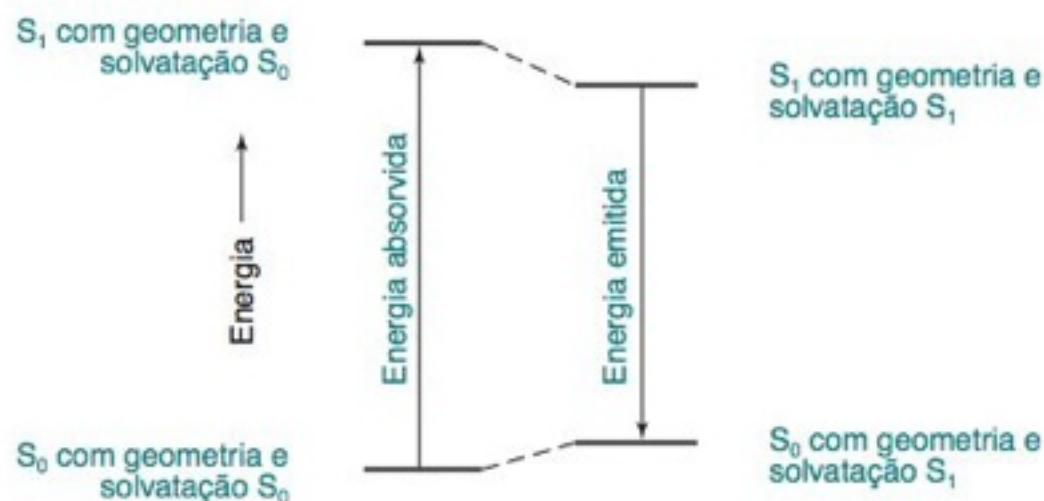


FIGURA 17-20 Diagrama mostrando por que as transições λ_0 não se superpõem exatamente nas Figuras 17-18 e 17-22.

mais compatíveis com o estado S_1 . Esse rearranjo deve diminuir a energia da molécula excitada. Quando uma molécula S_1 fluoresce, ela retorna ao seu estado S_0 , mas permanece com a geometria e solvatação correspondentes a S_1 . Essa configuração instável deve ter uma energia maior do que a da molécula S_0 com geometria e solvatação correspondentes ao estado S_0 . O efeito líquido na Figura 17-20 é que a energia de emissão λ_0 é menor do que a energia de excitação λ_0 .

Os espectros feitos em solução costumam ter suas bandas de absorção mais largas, porque as moléculas que absorvem a radiação estão envolvidas por moléculas de solvente, com uma variedade de orientações que originam diversos níveis de energia levemente diferentes para diferentes moléculas absorvedoras. No caso de moléculas simples em fase gasosa, que não estão próximas umas das outras e têm um número limitado de níveis de energia, temos linhas de absorção bem estreitas. É possível, em uma fase gasosa, distinguir prontamente as transições rotacionais individuais, de $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$ e $H_2^{18}O$ com larguras de linhas de $0,02 \text{ cm}^{-1}$, embora as linhas espectrais estejam separadas entre si de $0,2 \text{ cm}^{-1}$.

Espectros de Excitação e de Emissão

Um experimento de emissão é visto na Figura 17-21. Um comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) é selecionado através de um monocromador e a luminescência produzida é analisada por um segundo monocromador, normalmente posicionado a 90° da luz incidente para minimizar a intensidade da luz espalhada que chega ao detector. Se mantivermos o comprimento de onda de excitação fixo e varreremos a região da radiação emitida, temos um **espectro de emissão**, tal como é mostrado na Figura 17-16. Um espectro de emissão é um gráfico da intensidade de emissão contra o comprimento de onda em que ocorre a emissão.

Um **espectro de excitação** é medido variando-se o comprimento de onda de excitação e medindo-se a luz emitida em um determinado comprimento de onda (λ_{em}). Um espectro de excitação é um gráfico da intensidade de emissão contra o comprimento de onda de

Espectro de emissão: λ_{ex} constante e λ_{em} variável

Espectro de excitação: λ_{ex} variável e λ_{em} constante

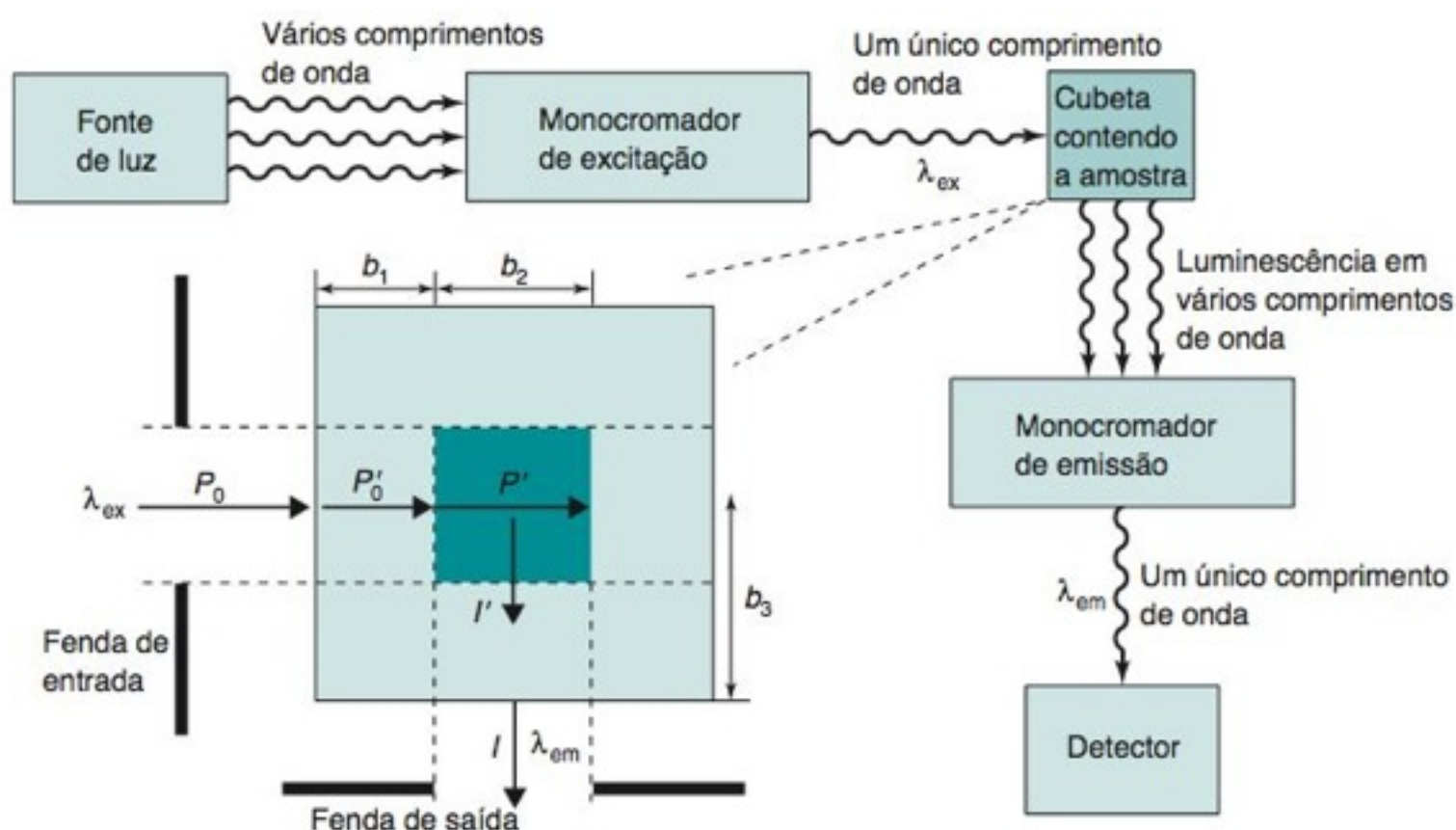
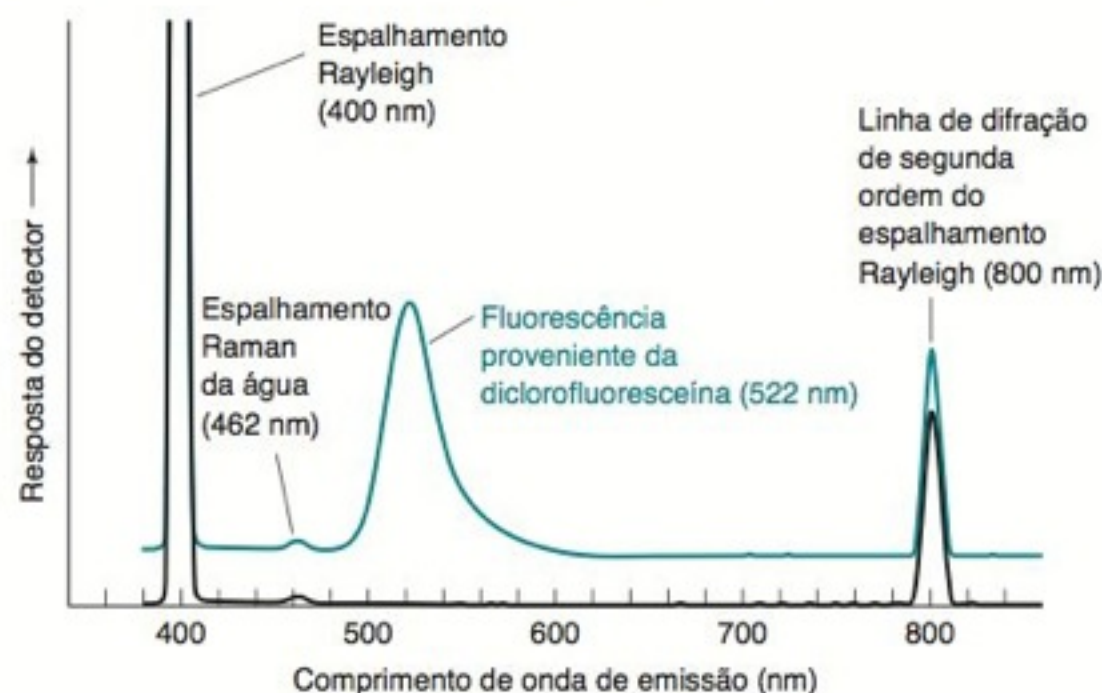


FIGURA 17-21 Fundamentos de um experimento de luminescência. A amostra é irradiada com um determinado comprimento de onda, e a emissão é observada em uma faixa de diferentes comprimentos de onda. O monocromador de excitação seleciona o comprimento de onda de excitação (λ_{ex}), e o monocromador de emissão seleciona um comprimento de onda (λ_{em}) que é observável por meio de uma varredura dependente do tempo.

Os espectros de emissão podem exibir perfis confusos além da fluorescência e da fosforescência. A figura a seguir mostra um espectro de emissão de uma solução aquosa de diclorofluoresceína (linha colorida) e, como referência, o espectro de emissão da água pura (linha preta). O comprimento de onda de excitação é 400 nm. A única diferença entre as duas linhas é a fluorescência da diclorofluoresceína, com um pico em 522 nm.



Espectro superior: Espectro de emissão de uma solução aquosa de diclorofluoresceína. **Espectro inferior:** Espectro observado para a água pura. [Cortesia de Kris Varazo, Francis Marion University. Veja R. J. Clark e A. Oprysa, "Fluorescence and Light Scattering", *J. Chem. Ed.* **2004**, 81, 705.]

Quais são os outros picos? O pico mais forte, que está fora da escala, é observado no comprimento de onda de excitação de 400 nm. Ele é chamado de **espalhamento de Rayleigh**, referente ao mesmo Lord Rayleigh (J. W. Strutt), que descobriu o argônio (Seção 4.3). O campo eletromagnético oscilante da fonte de luz de excitação faz com que elétrons nas moléculas de água oscilem na mesma frequência da radiação incidente. Os elétrons que oscilam emitem a mesma frequência de radiação em todas as direções. O tempo necessário para o espalhamento é essencialmente o período de uma oscilação da onda eletromagnética que chega, que é de $\sim 10^{-15}$ s para a luz de 400 nm. Para fins de comparação, o tempo para a fluorescência vai de $\sim 10^{-8}$ s a 10^{-4} s. O espalhamento de Rayleigh está sempre presente e é normalmente expurgado, de modo que ele não aparece no espectro de emissão.

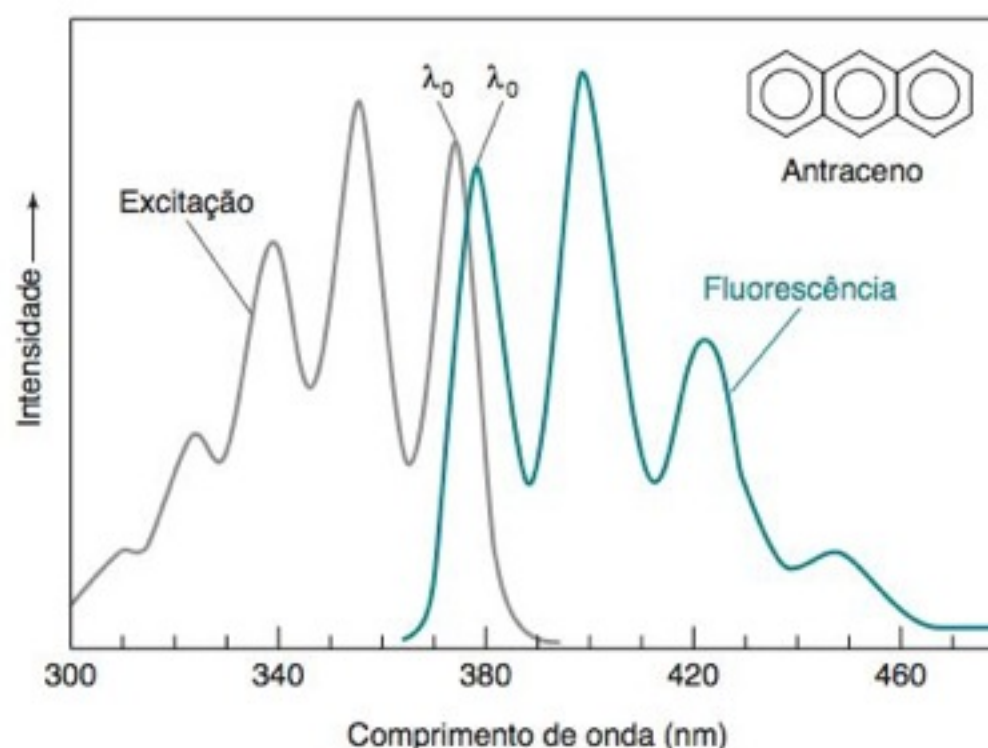
O segundo pico mais forte neste exemplo aparece em 800 nm, que é exatamente o dobro do comprimento de onda de excitação. Trata-se de um artefato do monocromador. Os mono-

cromadores de grade concebidos para passar o comprimento de onda λ também deixam passar frações $\lambda/2$, $\lambda/3$ etc., com eficiência decrescente. Quando o monocromador de emissão na Figura 17-21 é ajustado para passar 800 nm, ele também deixa passar alguma luz em 400 nm. O espalhamento de Rayleigh em 400 nm passa através do monocromador ajustado em 800 nm. Isso é denominado *difração de segunda ordem* do monocromador. Se usássemos um filtro para bloquear a passagem de luz em 400 nm entre a cubeta de amostra e o monocromador de emissão na Figura 17-21, não haveria pico em 800 nm no espectro de emissão.

Um pico de fraca intensidade, mas reproduzível, é observado tanto na água quanto na solução de diclorofluoresceína em 462 nm. A diferença de energia entre a luz incidente em 400 nm e o pico em 462 nm corresponde à energia vibracional da água. O pico em 462 nm é chamado de **espalhamento de Raman**, em homenagem ao físico indiano C. V. Raman, que descobriu este fenômeno em 1928, e foi laureado com o Prêmio Nobel em 1930. Neste tipo de espalhamento, que ocorre também em uma escala de tempo de $\sim 10^{-15}$ s, uma pequena fração dos fótons incidentes cede um quantum de energia vibracional molecular à água. A radiação de espalhamento apresenta menor energia do que a energia de excitação. A energia vibracional é normalmente expressa como o número de onda (cm^{-1}) de um fóton com aquela energia. A água líquida apresenta uma larga faixa de energias vibracionais, centrada próximo a $3\,404\text{ cm}^{-1}$. O número de onda da radiação de excitação é $1/\text{número de onda} = 1/400\text{ nm} = 25\,000\text{ cm}^{-1}$. No espalhamento de Raman, um fóton incidente com energia de $25\,000\text{ cm}^{-1}$ transfere $3\,404\text{ cm}^{-1}$ e sai com $(25\,000 - 3\,404) = 21\,596\text{ cm}^{-1}$. O comprimento de onda é $1/(21\,596\text{ cm}^{-1}) \approx 463\text{ nm}$. O pico observado está em 462 nm.

Quais são as lições deste exemplo? Para começar, compare o espectro do solvente puro com o da amostra em exame de modo a descartar os picos devidos ao solvente. Em seguida, a fluorescência ocorre em uma posição fixa, como em 522 nm no caso da diclorofluoresceína. O comprimento de onda da radiação de espalhamento varia conforme o comprimento de onda da radiação incidente. Se empregássemos um comprimento de onda de excitação de 410 nm em vez de 400 nm, a linha de grade de segunda ordem seria vista em 820 nm, e o pico de Raman devido à água estaria em uma energia que é $3\,404\text{ cm}^{-1}$ menor do que a luz de excitação, ou seja, 477 nm. A radiação de espalhamento desloca-se de conformidade com o comprimento de onda da radiação incidente, mas a fluorescência e a fosforescência não se deslocam.

FIGURA 17-22 Espectros de excitação e de emissão do antraceno têm o mesmo tipo de imagem especular que os espectros de emissão e de absorção da Figura 17-18. Um espectro de excitação é praticamente igual a um espectro de absorção. [De C. M. Byron e T. C. Werner, "Experiments in Synchronous Fluorescence Spectroscopy for the Undergraduate Instrumental Chemistry Course", *J. Chem. Ed.* **1991**, 68, 433.]



excitação (Figura 17-22). Um espectro de excitação se parece muito com um espectro de absorção, pois quanto maior a absorbância no comprimento de onda de excitação, mais moléculas são promovidas para o estado excitado e mais emissão será observada.

Na espectroscopia de emissão, medimos a energia radiante de emissão, em vez de medirmos a fração de energia radiante que atinge o detector. Como a sensibilidade do detector varia com o comprimento de onda, o espectro de emissão registrado não é um perfil verdadeiro da energia radiante de emissão contra o comprimento de onda. Em determinações analíticas, utilizando um único comprimento de onda de emissão, este efeito não tem maiores consequências. Se for necessário um perfil verdadeiro, é necessário calibrar a resposta do detector para cada comprimento de onda. O Boxe 17-3 descreve formas comuns de espalhamento da luz que podem ser confundidos com emissão quando se interpreta um espectro obtido experimentalmente.

Intensidade de Luminescência

Uma visão simplificada dos processos que ocorrem durante a medida de luminescência é mostrada na célula contendo a amostra ampliada na parte inferior esquerda da Figura 17-21. Esperamos que a emissão seja proporcional à energia radiante absorvida pela amostra. Na Figura 17-21, a energia radiante (W/m^2) incidente na cubeta contendo a amostra é P_0 . Como parte desta radiação incidente é absorvida durante o caminho óptico b_1 , a energia radiante na parte central da cubeta é

$$\text{Energia radiante incidindo na região central} = P'_0 = P_0 \cdot 10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_1 c} \quad (17-8)$$

onde ϵ_{ex} é a absorbância molar no comprimento de onda λ_{ex} e c é a concentração de analito presente. O valor da energia radiante do feixe quando ele percorreu o caminho adicional b_2 é

$$P' = P'_0 \cdot 10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_2 c} \quad (17-9)$$

O valor da intensidade da emissão I é proporcional ao valor da intensidade de energia radiante absorvida na região central da cubeta:

$$\text{Intensidade de emissão} = I' = k'(P'_0 - P') \quad (17-10)$$

onde k' é uma constante de proporcionalidade. Nem toda a radiação emitida a partir do centro da célula em direção à fenda de saída é observada. Parte da energia é absorvida durante o trajeto entre o centro e a extremidade da cubeta. A intensidade da emissão I , proveniente da cubeta, é dada pela lei de Beer:

$$I = I' \cdot 10^{-\epsilon_{\text{em}} b_3 c} \quad (17-11)$$

onde ϵ_{em} é a absorvidade molar no comprimento de onda da emissão e b_3 é a distância do centro à extremidade da cubeta.

Combinando as Equações 17-10 e 17-11 podemos expressar o valor da intensidade de emissão como:

$$I = k'(P'_0 - P')10^{-\epsilon_{\text{em}} b_3 c}$$

Substituindo as expressões para P'_0 e P' a partir das Equações 17-8 e 17-9, obtemos uma relação entre o valor da energia radiante incidente e a intensidade de emissão:

$$\begin{aligned} I &= k'(P_0 \cdot 10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_1 c} - P_0 \cdot 10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_1 c} \cdot 10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_2 c})10^{-\epsilon_{\text{em}} b_3 c} \\ &= k'P_0 \cdot \underbrace{10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_1 c}}_{\text{Perda de intensidade na região 1}} \underbrace{(1 - 10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_2 c})}_{\text{Absorção na região 2}} \underbrace{10^{-\epsilon_{\text{em}} b_3 c}}_{\text{Perda de intensidade na região 3}} \end{aligned} \quad (17-12)$$

Vamos considerar agora o limite de baixas concentrações de analito, o que significa que os valores dos expoentes $\epsilon_{\text{ex}} b_1 c$, $\epsilon_{\text{ex}} b_2 c$ e $\epsilon_{\text{em}} b_3 c$ são todos muito pequenos. Todos os termos $10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_1 c}$, $10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_2 c}$ e $10^{-\epsilon_{\text{em}} b_3 c}$ têm, neste caso, valores muito próximos à unidade. Podemos então simplesmente substituir $10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_1 c}$ e $10^{-\epsilon_{\text{em}} b_3 c}$ por 1 na Equação 17-12. Na prática, não podemos substituir $10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_2 c}$ por 1, pois estamos subtraindo esse valor de 1 e obteremos como resultado 0. Neste caso, podemos expandir o valor de $10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_2 c}$ através de uma série de potências:

$$10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_2 c} = 1 - \epsilon_{\text{ex}} b_2 c \ln 10 + \frac{(\epsilon_{\text{ex}} b_2 c \ln 10)^2}{2!} - \frac{(\epsilon_{\text{ex}} b_2 c \ln 10)^3}{3!} + \dots \quad (17-13)$$

A Equação 17-8 vem das Equações 17-5 e 17-6. Se outras espécies que não o analito estão absorvendo no comprimento de onda de interesse, devemos incluí-las também.

A série 17-13 vem da relação $10^{-A} = (e^{\ln 10})^{-A} = e^{-A \ln 10}$ e da expansão de e^x :

$$e^x = 1 + \frac{x^1}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

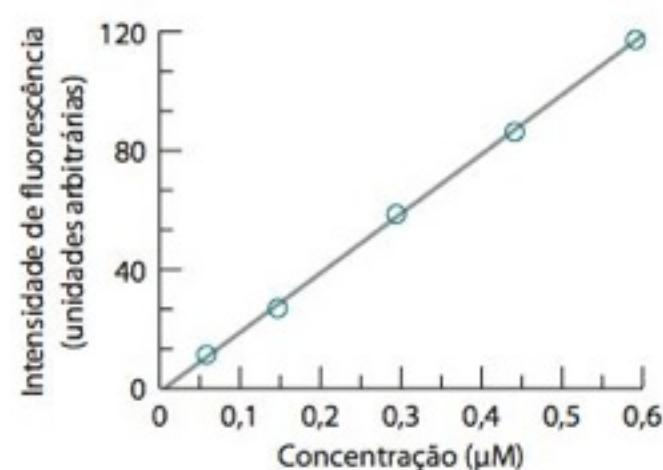


FIGURA 17-23 Curva de calibração linear da fluorescência do antraceno medida no comprimento de onda da fluorescência máxima da Figura 17-22. [De C. M. Byron e T. C. Werner, "Experiments in Synchronous Fluorescence Spectroscopy for the Undergraduate Instrumental Chemistry Course", *J. Chem. Ed.* **1991**, 68, 433.]

Derivatização A alteração química do analito de modo que possa ser facilmente detectado ou facilmente separado de outras espécies.

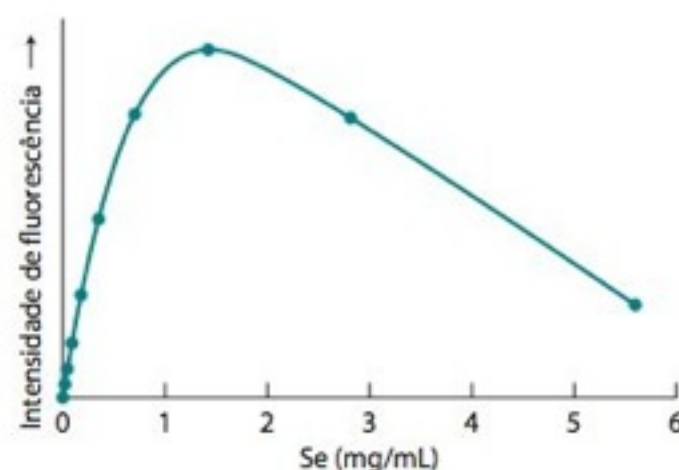


FIGURA 17-24 Curva de calibração da fluorescência do produto contendo selênio na Reação 17-15. A curvatura e o máximo observados são consequência da autoabsorção. [De M.-C. Sheffield e T. M. Nahir, "Analysis of Selenium in Brazil Nuts by Microwave Digestion and Fluorescence Detection", *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 1345.]

Cada termo da Equação 17-13 torna-se cada vez menor, por isso consideraremos apenas os dois primeiros termos da série. O termo central na Equação 17-12 torna-se $(1 - 10^{-\epsilon_{\text{ex}} b_2 c}) = (1 - [1 - \epsilon_{\text{ex}} b_2 c \ln 10]) = \epsilon_{\text{ex}} b_2 c \ln 10$, e toda a equação anterior pode ser reescrita como

$$\text{Intensidade de emissão em concentração baixa: } k' P_0 (\epsilon_{\text{ex}} b_2 c \ln 10) = I = k P_0 c \quad (17-14)$$

onde $k = k' \epsilon_{\text{ex}} b_2 \ln 10$ é uma constante.

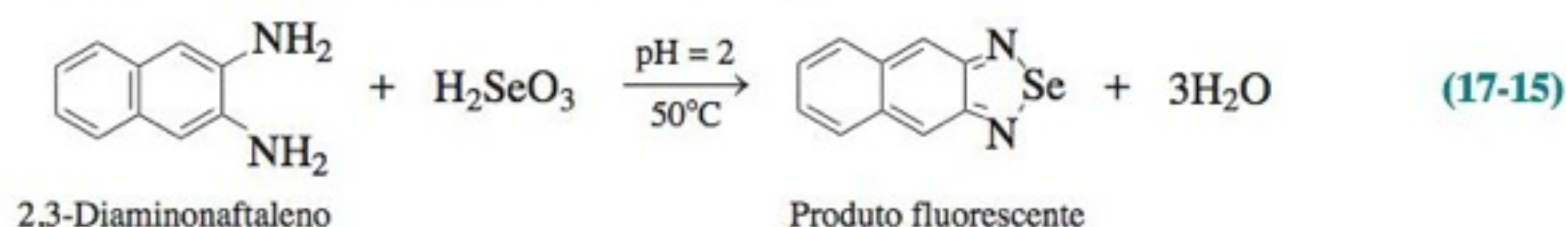
A Equação 17-14 nos diz que, em baixas concentrações, a intensidade de emissão é proporcional à concentração do analito presente. Os resultados para o antraceno na Figura 17-23 apresentam um comportamento linear para valores abaixo de 10^{-6} M. Amostras do branco invariavelmente espalham luz e devem ser medidas durante toda a análise. A Equação 17-14 nos mostra que quando se dobra o valor da intensidade da energia radiante incidente (P_0) dobra-se a intensidade de emissão (até certo ponto). Por outro lado, ao dobrarmos o valor de P_0 , não causamos nenhum efeito no valor da absorbância, cujo valor é uma razão entre duas intensidades. A sensibilidade em medidas de luminescência pode ser aumentada em mais de três vezes com simples expediente de espelharmos as duas paredes da cubeta que se encontram opostas às fendas como vemos na Figura 17-21.¹⁷

Para concentrações mais altas de analito, temos que considerar em nossos cálculos todos os termos da Equação 17-12. Aumentando progressivamente a concentração de analito, chegamos a um ponto onde a emissão é máxima. A partir desse ponto a emissão passa a diminuir, pois a absorção pela amostra aumenta mais rapidamente que o aumento da emissão. Dizemos então que a emissão é *extinta* (diminuída) devido à **autoabsorção**, que corresponde à absorção de energia de excitação ou emissão pelas moléculas de analito na solução. A extinção por autoabsorção é também denominada *efeito de filtro interno*. Em altas concentrações, até mesmo a forma do espectro de emissão pode variar, pois tanto o processo de emissão quanto o de absorção dependem do comprimento de onda.

Exemplo: Determinação Fluorimétrica de Selênio em Castanhas-do-Pará

O selênio é um elemento-traço essencial à vida. Uma enzima contendo selênio, a peroxidase glutathiona, catalisa a destruição de peróxidos (ROOH) que causam danos às células vivas. Por outro lado, em altas concentrações, o selênio pode ser tóxico.

Para determinarmos a concentração de selênio em castanhas-do-pará, digerimos 0,1 g de uma amostra de castanhas com 2,5 mL de HNO_3 70% em massa em um forno de microondas utilizando como recipiente uma bomba de Teflon (Figura 27-7). O selenato de hidrogênio (H_2SeO_4) presente na amostra é reduzido a selenito de hidrogênio (H_2SeO_3) com hidroxilamina (NH_2OH). A partir daí o selênio é **derivativado** para se obter um produto fluorescente, que é extraído com ciclo-hexano.

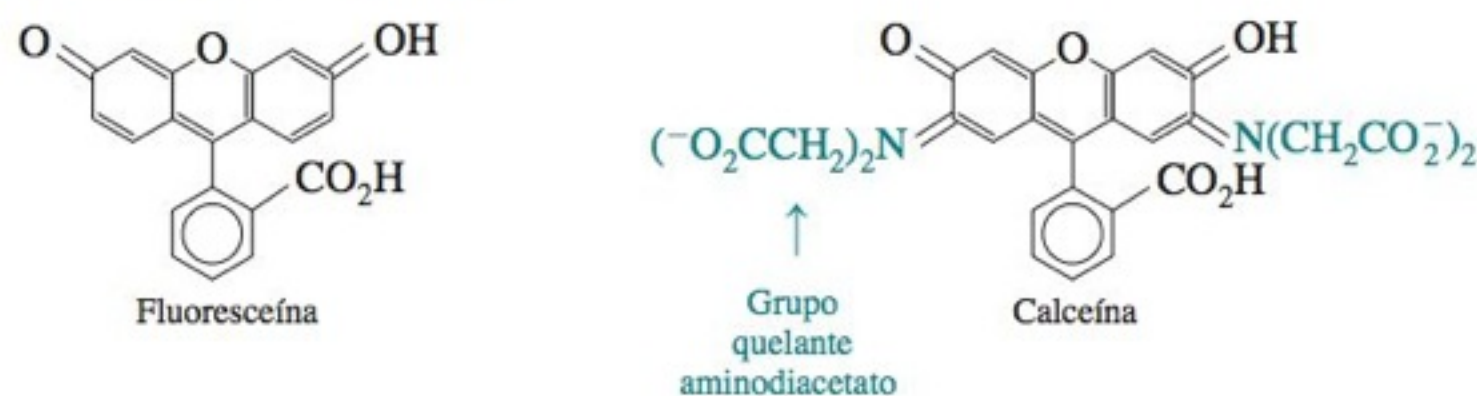


A fluorescência máxima do derivado fluorescente foi observada em um comprimento de onda de excitação de 378 nm e um comprimento de onda de emissão de 518 nm, como vemos na Figura 17-24. A emissão verificada é proporcional à concentração de analito até $\sim 0,1 \mu\text{g}$ de Se/mL. Além desse valor de concentração, a resposta perde sua linearidade, alcança um máximo, e finalmente *decrece* com o aumento da concentração de analito, quando o mecanismo de autoabsorção pela amostra predomina. A Equação 17-12 prevê este tipo de comportamento.

A Luminescência em Química Analítica¹⁹

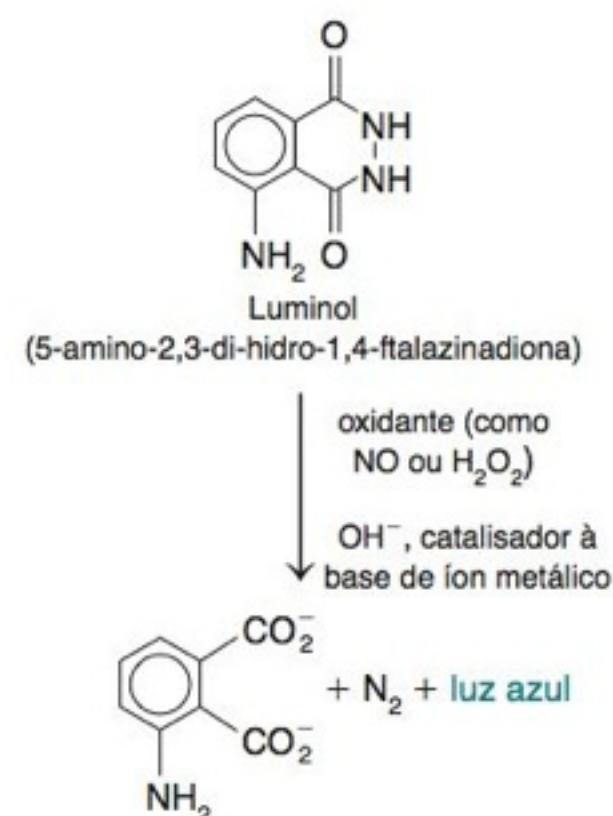
Alguns analitos, como, por exemplo, a riboflavina (vitamina B_2)²⁰ e alguns compostos aromáticos policíclicos (uma importante família de substâncias cancerígenas), são naturalmente fluorescentes e podem ser analisados diretamente. Entretanto, a grande maioria dos compostos não é naturalmente luminescente. Contudo, adicionando a um analito uma substância que seja fluorescente, podemos conseguir uma boa sensibilidade analítica. A *fluoresceína* é um composto muito fluorescente que pode ser adicionado a várias moléculas para fins analíticos. A marcação fluorescente das impressões digitais é uma ferramenta poderosa em análise forense.²¹ Moléculas sensores cuja luminescência responde seletivamente a uma variedade de cátions e ânions simples estão disponíveis.²² O Ca^{2+} pode ser

determinado a partir da fluorescência de um complexo que ele forma com um derivado da fluoresceína chamado calceína.



Biólogos moleculares fazem uso de *microarranjos de DNA* (“chips com natureza genética”) para monitorar comportamentos genéticos, mutações e para detectar e identificar micro-organismos patogênicos.²³ Um único chip pode conter milhares de cadeias formadas por fitas simples de DNA com uma estrutura conhecida. O chip é incubado com uma amostra desconhecida de DNA de fita simples, que foi dopada com marcadores fluorescentes. Depois que o DNA de natureza desconhecida se liga às estruturas com natureza complementar, presentes no chip, a quantidade de ligações formadas é determinada pela intensidade de fluorescência correspondente.

A luz proveniente de um vagalume ou de certos produtos comerciais luminescentes²⁴ é um exemplo de **quimioluminescência** – emissão de luz que surge a partir de uma reação química.²⁵ Detectores quimioluminescentes para enxofre e nitrogênio em compostos orgânicos são utilizados em cromatografia a gás (Seção 23-3). O óxido nítrico (NO), que transmite sinais entre as células, pode ser determinado em níveis de partes por bilhão por meio de sua reação quimioluminescente com o composto luminol.²⁶ Outros analitos biológicos determináveis por quimioluminescência incluem Ca^{2+} em mitocôndria²⁷ e compostos disruptores endócrinos em esgotos municipais.²⁸



Termos Importantes

absorbância
absortividade molar
autoabsorção
comprimento de onda
cromóforo
cubeta
derivatização
energia radiante
espalhamento Raman
espalhamento Rayleigh

espectro de absorção
espectro de emissão
espectro de excitação
espectro eletromagnético
espectrofotometria
estado excitado
estado fundamental
estado singleto
estado tripleto
fluorescência

fosforescência
fóton
frequência
hertz
índice de refração
lei de Beer
luminescência
luz monocromática
mascaramento
monocromador

número de onda
orbital molecular
quimioluminescência (ou quimioluminescência)
reagente em branco
transição eletrônica
titulação espectrofotométrica
transição rotacional
transição vibracional
transmitância

Resumo

A luz pode ser interpretada como ondas, em que o comprimento de onda (λ) e a frequência (ν) estão relacionados pela importante equação $\lambda\nu = c$, sendo c a velocidade da luz. Como alternativa, a luz pode ser considerada como constituída de fótons, cuja energia (E) é dada por $E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$, onde h é a constante de Planck e $\tilde{\nu}$ ($= 1/\lambda$) é o número de onda. A absorção de luz normalmente é medida pela absorbância (A) ou pela transmitância (T), respectivamente definidas como $A = \log(P_0/P)$ e $T = P/P_0$, onde P_0 é a energia radiante incidente e P é a energia radiante que sai da amostra. A espectroscopia de absorção é uma ferramenta útil nas análises quantitativas, pois a absorbância é proporcional à concentração das espécies absorventes em uma solução diluída (lei de Beer): $A = \epsilon bc$. Nesta equação, b é o caminho óptico percorrido dentro da solução contendo a amostra, c é a concentração e ϵ é a absortividade molar (uma constante de proporcionalidade).

Os principais componentes de um espectrofotômetro são uma fonte de radiação, um monocromador, uma cubeta que

contém a amostra e um detector. Para minimizar os erros nas medidas espectrofotométricas, amostras devem estar livres de partículas sólidas, as cubetas devem estar limpas e ser sempre posicionadas, no suporte de maneira reprodutível. As medidas devem ser feitas no comprimento de onda da absorbância máxima. Os erros instrumentais tendem a serem minimizados se a absorbância se situa na faixa de $A \approx 0,3$ -2.

Em uma titulação espectrofotométrica, a absorbância é medida quando o titulante é adicionado. Em muitas reações, há uma mudança abrupta no coeficiente angular da curva quando o ponto de equivalência é atingido.

Quando uma molécula absorve luz, ela é promovida a um estado excitado do qual pode retornar ao estado fundamental por processos não radiativos ou por fluorescência (singleto \rightarrow singleto) ou por fosforescência (tripleto \rightarrow singleto). A intensidade de emissão é proporcional à concentração da amostra em baixa concentração. Em concentrações suficientemente altas, a emissão diminui devido à autoabsorção pelo

analito. Um espectro de excitação (um gráfico da intensidade de emissão contra o comprimento de onda de excitação) é semelhante a um espectro de absorção (um gráfico da absorvância contra o comprimento de onda). Um espectro de emissão (um gráfico da intensidade de emissão contra o comprimento de onda de emissão) é observado em energia

mais baixa do que o espectro de absorção e tende a ser a imagem especular do espectro de absorção. Uma molécula que não é fluorescente pode ser analisada por sua conjugação com um grupo fluorescente. A luz emitida a partir de uma reação química – quimioluminescência – também pode ser usada em análises quantitativas.

Exercícios

17-A. (a) Qual valor de absorvância corresponde a 45,0% T ?

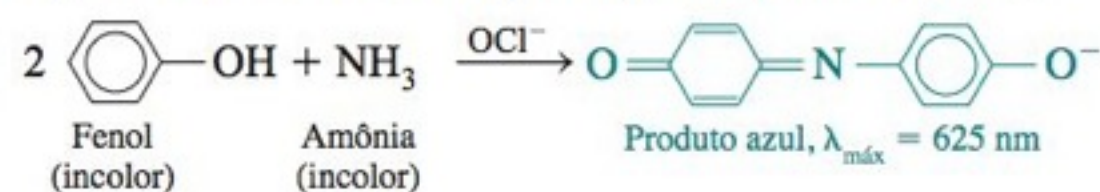
(b) Se uma solução 0,010 0 M tem, em determinado comprimento de onda, 45,0% T , qual será a transmitância percentual para uma solução 0,020 0 M da mesma substância?

17-B. (a) Uma solução $3,96 \times 10^{-4}$ M de um composto A apresentou uma absorvância de 0,624 em 238 nm em uma cubeta de 1,000 cm de caminho óptico; uma solução em branco contendo apenas o solvente apresentou uma absorvância de 0,029 no mesmo comprimento de onda. Determine a absorvidade molar do composto A.

(b) A absorvância de uma solução de concentração desconhecida do composto A no mesmo solvente e usando a mesma cubeta é de 0,375 em 238 nm. Determine a concentração de A na solução desconhecida.

(c) Uma solução concentrada do composto A no mesmo solvente foi diluída a partir de um volume inicial de 2,00 mL para um volume final de 25,00 mL e a seguir teve uma absorvância de 0,733. Qual é a concentração de A na solução concentrada?

17-C. A amônia pode ser determinada espectrofotometricamente pela reação com fenol na presença de hipoclorito (OCl^-):



Uma amostra de 4,37 mg de uma proteína foi digerida quimicamente para converter o seu nitrogênio em amônia e, a seguir, diluída a 100,0 mL. Então, 10,0 mL da solução foram transferidos para um balão volumétrico de 50,0 mL e tratados com 5 mL de solução de fenol mais 2 mL de solução de hipoclorito de sódio. A amostra foi diluída a 50,0 mL e a absorvância, em 625 nm, foi medida em uma cubeta de 1,00 cm de caminho óptico, após 30 min. Como referência, foi preparada uma solução-padrão a partir de 0,010 0 g de NH_4Cl (MF 53,49), dissolvido em 1,00 L de água. Então, 10,0 mL desse padrão foram colocados em um balão volumétrico de 50,0 mL e analisados da mesma forma que

a amostra desconhecida. Um reagente em branco foi preparado usando-se água destilada no lugar da amostra desconhecida.

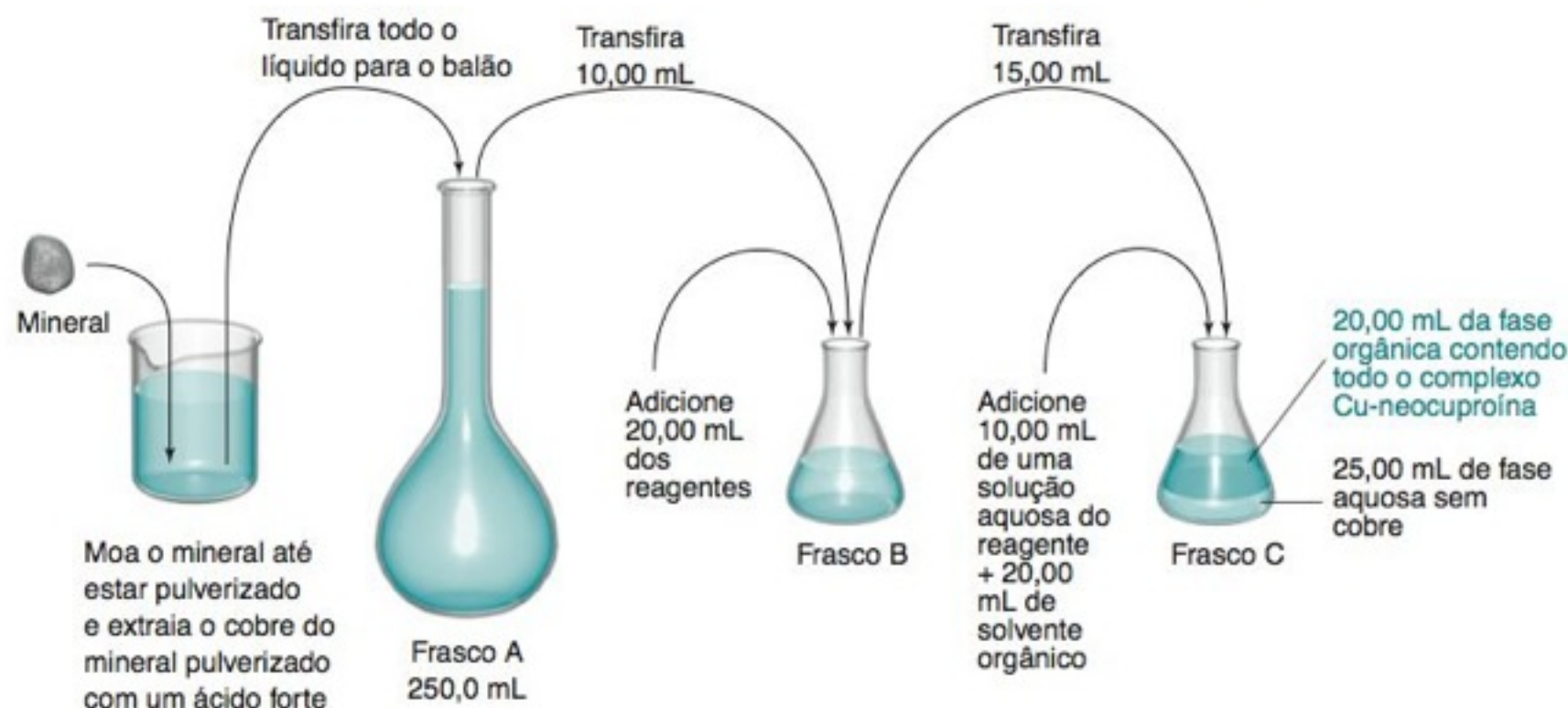
Amostra	Absorvância em 625 nm
Branco	0,140
Referência	0,308
Amostra desconhecida	0,592

(a) Calcule a absorvidade molar do produto azul.

(b) Calcule a porcentagem em massa de nitrogênio presente na proteína.

17-D. O Cu^+ reage com a neocuproína para formar o complexo colorido (neocuproína) $_2\text{Cu}^+$, com um máximo de absorção em 454 nm. A neocuproína é um ligante especialmente útil, porque reage com poucos metais. O complexo de cobre é solúvel em 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico), um solvente orgânico que não se dissolve apreciavelmente em água. Quando se adiciona álcool isoamílico à água, formam-se duas camadas com a fase mais densa, a água, embaixo. Se o complexo (neocuproína) $_2\text{Cu}^+$ estiver presente, praticamente todo ele irá para a fase orgânica. Para este problema, suponha que o álcool isoamílico seja completamente insolúvel em água e que todo o complexo colorido foi extraído para a fase orgânica. Admita ainda que o seguinte procedimento foi realizado:

1. Um mineral contendo cobre é pulverizado, e todos os metais são extraídos dele por dissolução em um ácido forte. A solução ácida é neutralizada com base e diluída com água em um balão volumétrico de 250,0 mL (frasco A).
2. Em seguida, 10,00 mL da solução são transferidos para o frasco B e tratados com 10,00 mL de um agente redutor, para reduzir todo o Cu^{2+} a Cu^+ . Então, 10,00 mL de uma solução-tampão são adicionados para levar o pH a um valor apropriado para a formação do complexo com a neocuproína.
3. Depois dessas adições, 15,00 mL de solução são retirados e colocados no frasco C. São adicionados a esse frasco 10,00 mL



de uma solução aquosa contendo neocuproína e 20,00 mL de álcool isoamílico. Após misturar bem e esperar que as duas fases se separem, todo o complexo (neocuproína)₂Cu⁺ está na fase orgânica.

4. São retirados alguns mililitros da fase superior, e a absorvância a 454 nm é medida em uma célula de caminho óptico igual a 1,00 cm. É feito um branco, pelo mesmo procedimento, que dá uma absorvância de 0,056.

(a) Suponha que o mineral contenha 1,00 mg de Cu. Qual será a concentração de Cu (mol/L) na fase do álcool isoamílico?

(b) Se a absorvância molar do complexo (neocuproína)₂Cu⁺ for $7,90 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, qual será a absorvância observada? Lembre-se de que o branco feito pelo mesmo procedimento apresentou uma absorvância de 0,056.

(c) Um mineral é analisado e foi encontrada uma absorvância final de 0,874 (não corrigida pelo branco). Quantos miligramas de Cu estão presentes nesse mineral?

17-E. O alaranjado de semixilenol é um composto amarelo em pH = 5,9, mas torna-se vermelho quando reage com íons Pb²⁺. Uma amostra de 2,025 mL de alaranjado de semixilenol em pH

5,9 foi titulado com solução de Pb(NO₃)₂ $7,515 \times 10^{-4} \text{ M}$, obtendo-se os seguintes resultados:

Volume total (em µL) adicionado de solução de Pb ²⁺	Absorvância em 490 nm	Volume total (em µL) adicionado de solução de Pb ²⁺	Absorvância em 490 nm
0,0	0,227	42,0	0,425
6,0	0,256	48,0	0,445
12,0	0,286	54,0	0,448
18,0	0,316	60,0	0,449
24,0	0,345	70,0	0,450
30,0	0,370	80,0	0,447
36,0	0,399		

Prepare um gráfico da absorvância contra o volume de solução de Pb²⁺ adicionado, em microlitros. A absorvância corrigida é aquela que seria observada se o volume não mudasse de seu valor inicial de 2,025 mL. Admitindo que a estequiometria da reação do semixilenol com o Pb²⁺ seja 1:1, determine a molaridade do alaranjado de semixilenol na solução original.

Problemas

Propriedades da Luz

17-1. Preencha as lacunas vistas a seguir.

(a) Se duplicar a frequência da radiação eletromagnética, você _____ a energia.

(b) Se dobrar o comprimento de onda, você _____ a energia.

(c) Se dobrar o número de onda, você _____ a energia.

17-2. (a) Quanta energia (em quilojoules) é transportada por um mol de fótons de luz vermelha com $\lambda = 650 \text{ nm}$?

(b) Quantos quilojoules de energia são transportados por um mol de fótons de luz violeta com $\lambda = 400 \text{ nm}$?

17-3. Calcule a frequência (em hertz), o número de onda (em cm^{-1}) e a energia (em J/fóton e J/[mol de fótons]) da luz visível com um comprimento de onda de 562 nm.

17-4. Quais os processos moleculares que correspondem às energias dos fótons de micro-ondas, infravermelho, visível e ultravioleta?

17-5. A luz laranja característica, produzida pelo sódio em uma chama, é decorrente de uma emissão intensa chamada linha "D" do sódio. Esta "linha" é na verdade um duplete, com comprimentos de onda (medidos no vácuo) de 589,157 88 e 589,755 37 nm. O índice de refração do ar para um comprimento de onda próximo a 589 nm é 1,000 292 6. Calcule a frequência, o comprimento de onda e o número de onda de cada componente da linha "D", medida no ar.

Absorção de Luz e Medidas de Absorvância

17-6. Explique a diferença entre transmitância, absorvância e absorvância molar. Qual delas é proporcional à concentração?

17-7. O que é um espectro de absorção?

17-8. Por que um composto cuja absorção máxima no visível está em 480 nm (azul-verde) parece ser vermelho?

17-9. *Cor e espectro de absorção.* A Prancha 15 do Encarte em Cores apresenta soluções coloridas e seus espectros. Com base

na Tabela 17-1, preveja a cor de cada solução a partir do comprimento de onda de absorção máxima. As cores observadas concordam com as cores previstas?

17-10. Por que é mais exato medir as absorvâncias na faixa $A = 0,3-2$?

17-11. A absorvância de uma solução $2,31 \times 10^{-5} \text{ M}$ de um composto é de 0,822 em um comprimento de onda de 266 nm e em uma célula de 1,00 cm de caminho óptico. Calcule a absorvância molar em 266 nm.

17-12. Qual cor você esperaria observar para uma solução do íon Fe(ferrozina)₃⁴⁻ que tem um máximo de absorvância no visível em 562 nm?

17-13. Quando eu era garoto, meu tio Wilbur me mostrou como ele analisou o teor de ferro na água de seu rancho. Uma amostra com 25,0 mL de água foi acidificada com ácido nítrico e tratada com KSCN em excesso para formar um complexo vermelho. (O KSCN sozinho é incolor.) A solução foi então diluída para 100,0 mL e colocada em uma célula de comprimento óptico variável. Para efeito de comparação, 10,0 mL de uma amostra de referência de Fe³⁺ $6,80 \times 10^{-4} \text{ M}$ foram tratados com HNO₃ e KSCN, e então diluídos a 50,0 mL. A referência foi colocada em uma célula com caminho óptico de 1,00 cm. A amostra de água apresentou a mesma absorvância da referência quando o caminho óptico da sua célula foi de 2,48 cm. Qual era a concentração de ferro na água do rancho de meu tio Wilbur?

17-14. A *seção eficaz de absorção* na ordenada do espectro de absorção do ozônio que aparece no início deste capítulo é definida pela relação

$$\text{Transmitância } (T) = e^{-n\sigma b}$$

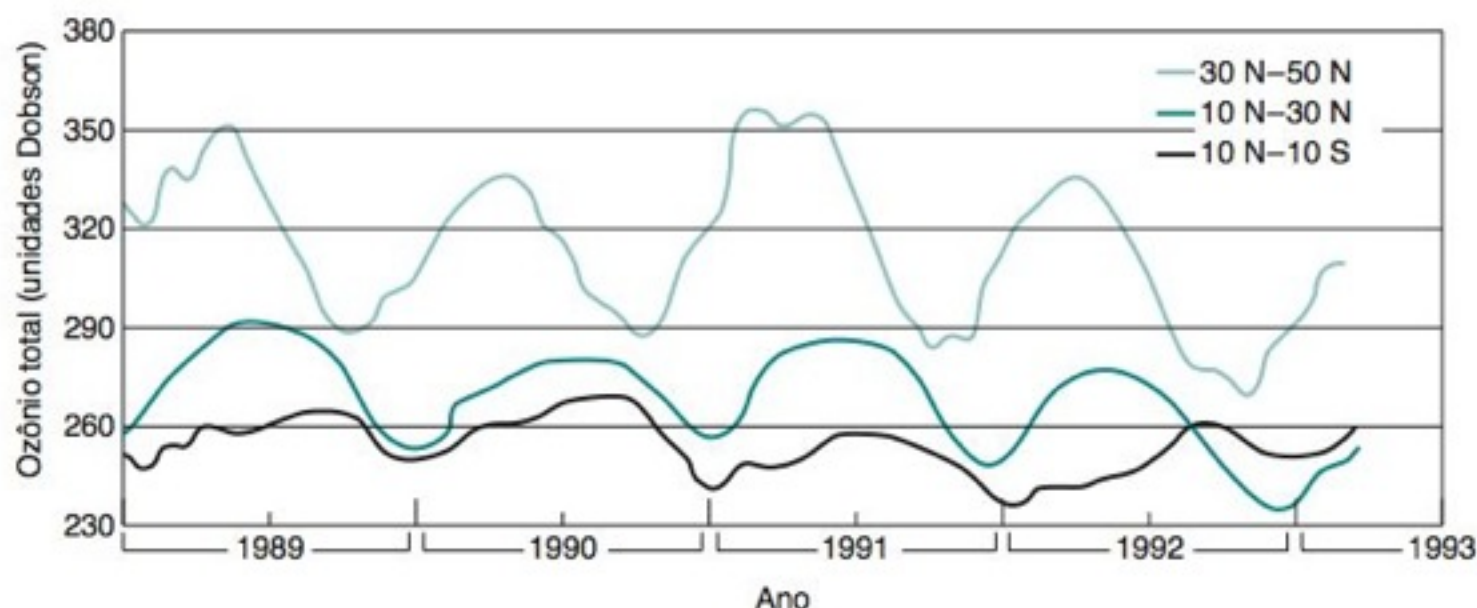
onde n é o número de moléculas absorventes por centímetro cúbico, σ é a seção eficaz de absorção (cm^2) e b é o caminho óptico (cm). O total de ozônio na atmosfera é aproximadamente 8×10^{18} moléculas acima de cada centímetro quadrado da superfície terrestre (da superfície até o topo da atmosfera). Se essa coluna fosse comprimida até uma camada de 1 cm de espessura, a concentração seria de 8×10^{18} moléculas/cm³.

(a) Usando o espectro de ozônio do início do capítulo, estime a transmitância e a absorbância dessa amostra de 1 cm^3 em 325 e 300 nm.

(b) As queimaduras solares são causadas pela radiação na região de 295 a 310 nm. No meio dessa região, a transmitância do ozônio atmosférico é 0,14. Calcule a seção eficaz de absorção para $T = 0,14$, $n = 8 \times 10^{18} \text{ moléculas/cm}^3$ e $b = 1 \text{ cm}$. Qual é o aumento percentual da transmitância se a concentração de ozônio diminuir em 1% para $7,92 \times 10^{18} \text{ moléculas/cm}^3$?

(c) O ozônio atmosférico é medido em *unidades Dobson*, em que uma unidade é equivalente a $2,69 \times 10^{16} \text{ moléculas de O}_3$

acima de cada centímetro quadrado da superfície terrestre. (Uma unidade Dobson é definida como a espessura [em centésimos de milímetro] que a coluna de ozônio deveria ocupar se ela estivesse comprimida para 1 atm de pressão a 0°C .) O gráfico a seguir mostra as variações na concentração de ozônio em função da latitude e da estação do ano. Usando uma seção eficaz de absorção de $2,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, calcule a transmitância no inverno e no verão a $30^\circ\text{--}50^\circ \text{ N}$ de latitude, na qual o ozônio varia entre 290 e 350 unidades Dobson. Em quanto, percentualmente, a transmitância ultravioleta é maior no inverno do que no verão?



Variação do ozônio atmosférico em diferentes latitudes. [De P. S. Zurer, *Chem. Eng. News*, 24 de maio de 1993, p. 8.]

A Lei de Beer na Análise Química

17-15. Qual é o objetivo da neocuproína na análise de ferro no soro?

17-16. Um composto com a massa formal de 292,16 foi dissolvido em um balão volumétrico de 5 mL. Uma alíquota de 1,00 mL foi retirada, colocada em um balão volumétrico de 10,0 mL e diluída até a marca do balão. A absorbância em 340 nm foi de 0,427 em uma cubeta de 1,000 cm de caminho óptico. A absortividade molar para esse composto em 340 nm é $\epsilon_{340} = 6\,130 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

(a) Calcule a concentração do composto na cubeta.

(b) Qual era a concentração do composto no balão de 5 mL?

(c) Quantos miligramas de composto foram usados para se fazer 5 mL de solução?

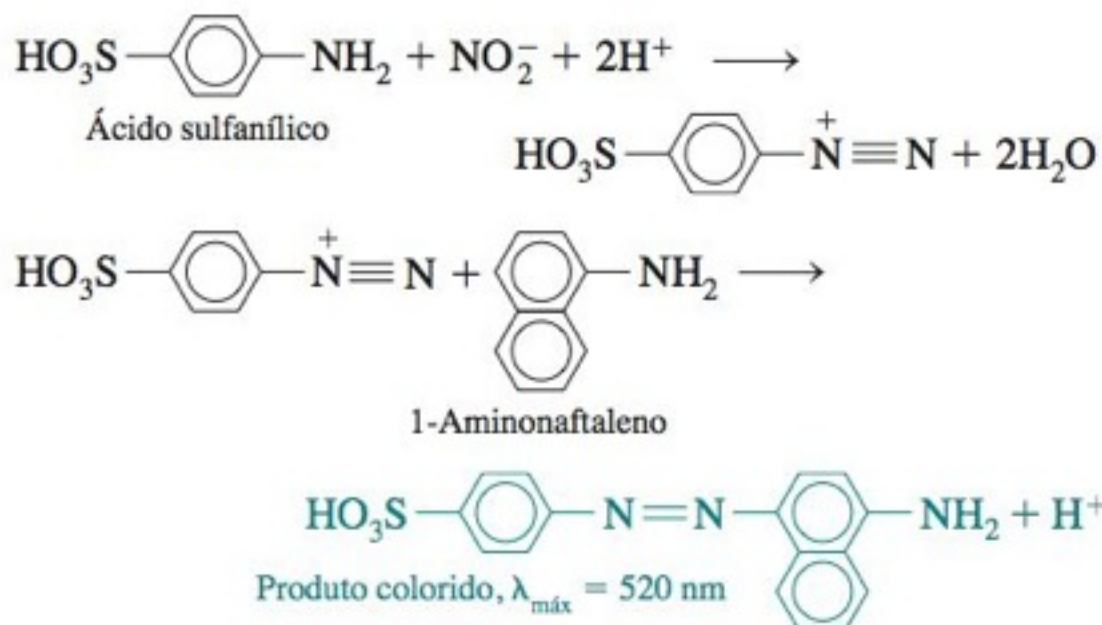
17-17. Se uma amostra para análise espectrofotométrica for colocada em uma célula de 10 cm de caminho óptico, a absorbância será 10 vezes maior do que a absorbância em uma célula de 1 cm. A absorbância da solução do reagente em branco também aumentará de um fator de 10?

17-18. Você foi enviado à Índia para investigar uma ocorrência de bócio atribuída à deficiência de iodo. Como parte de sua investigação, você deve fazer medidas de campo de traços de iodeto (I^-) na água do subsolo. O procedimento é oxidar o I^- presente na água a I_2 e converter o I_2 em um complexo intensamente colorido com pigmento verde brilhante no solvente orgânico tolueno.

(a) Uma solução $3,15 \times 10^{-6} \text{ M}$ do complexo colorido apresentou uma absorbância de 0,267 em 635 nm em uma cubeta de 1,000 cm. Uma solução em branco feita com água destilada no lugar da amostra de água teve absorbância de 0,019. Calcule a absortividade molar do complexo colorido.

(b) A absorbância de uma solução desconhecida preparada a partir de uma água do subsolo foi de 0,175. Determine a concentração da solução desconhecida.

17-19. O íon nitrito, NO_2^- , é usado como conservante em bacon e em outros alimentos, mas ele é um cancerígeno em potencial. Uma determinação espectrofotométrica de NO_2^- segue as seguintes reações:



Descreveremos agora o procedimento simplificado para a análise:

1. Em 50,00 mL de solução desconhecida contendo nitrito é adicionado 1,00 mL de solução de ácido sulfanílico.
2. Após 10 minutos, são adicionados 2,00 mL de solução de 1-aminonaftaleno e 1,00 mL de solução-tampão.
3. Após 15 minutos, a absorbância é lida em 520 nm em uma célula de 5,00 cm de caminho óptico.

Foram analisadas as seguintes soluções:

A. 50,00 mL de um extrato alimentício, conhecido por não conter nitrito (ou seja, uma quantidade desprezível); absorbância final = 0,153.

B. 50,0 mL de um extrato alimentício, suspeito de conter nitrito; absorvância final = 0,622.

C. O mesmo que B, mas com a adição de 10,0 mL de NaNO_2 $7,50 \times 10^{-3} \text{ M}$ a 50,0 mL de amostra; absorvância final = 0,967.

(a) Calcule a absorvância molar, ϵ , do produto colorido. Lembre-se de que foi usada uma célula com 5,00 cm de caminho óptico.

(b) Quantos microgramas de NO_2^- estavam presentes em 50,0 mL de extrato alimentício?

Titulações Espectrofotométricas

17-20. 2,00 mL de uma solução de apotransferrina foram titulados como se ilustrou na Figura 17-10. Ela consumiu 163 μL de uma solução de nitrilotriacetato férrico 1,43 mM para atingir o ponto final.

(a) Por que a inclinação do gráfico da absorvância contra o volume muda abruptamente no ponto de equivalência?

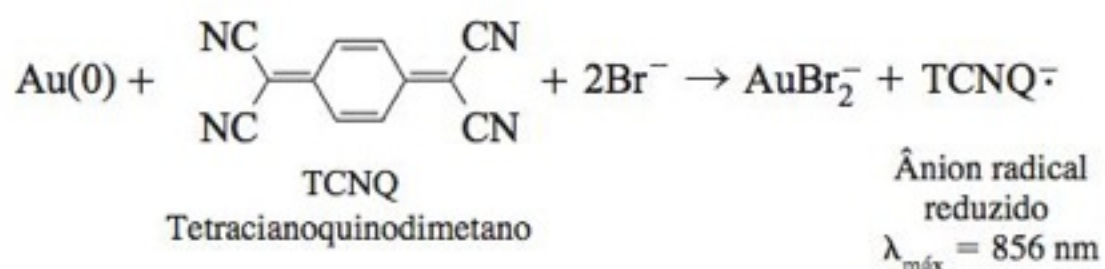
(b) Quantos mols de Fe(III) (= nitrilotriacetato férrico) são necessários para se atingir o ponto final?

(c) Cada molécula de apotransferrina liga-se a dois íons férricos. Determine a concentração de apotransferrina nos 2,00 mL de solução.

17-21. O sítio de ligação do ferro na transferrina na Figura 17-10 pode acomodar alguns outros íons metálicos além do Fe^{3+} e alguns outros ânions além do CO_3^{2-} . Os dados que são vistos na tabela ao final deste problema referem-se à titulação da transferrina (3,57 mg em 2,00 mL) com uma solução de Ga^{3+} 6,64 mM na presença do ânion oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, e na ausência de um ânion adequado. Faça um gráfico semelhante ao da Figura 17-10, mostrando os dois conjuntos de dados. Indique o ponto de equivalência teórico para a ligação de um e dois íons Ga^{3+} por molécula de proteína e o ponto final observado. Quantos íons Ga^{3+} se ligam à transferrina na presença e na ausência de oxalato?

Titulação na presença de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		Titulação na ausência do ânion	
Total de solução de Ga^{3+} adicionada, μL	Absorvância em 241 nm	Total de solução de Ga^{3+} adicionada, μL	Absorvância em 241 nm
0,0	0,044	0,0	0,000
2,0	0,143	2,0	0,007
4,0	0,222	6,0	0,012
6,0	0,306	10,0	0,019
8,0	0,381	14,0	0,024
10,0	0,452	18,0	0,030
12,0	0,508	22,0	0,035
14,0	0,541	26,0	0,037
16,0	0,558		
18,0	0,562		
21,0	0,569		
24,0	0,576		

17-22. Nanopartículas de ouro (Figura 16-29) podem ser tituladas com o agente oxidante TCNQ na presença de um excesso de íons Br^- . O Au(0) é oxidado a AuBr_2^- em tolueno desaerado. Os átomos de ouro no interior da partícula são Au(0) . Os átomos de ouro ligados a ligantes $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-$ (dodecanotiol) na superfície da partícula são Au(I) e não são titulados.



O TCNQ^- reduzido apresenta um pico de absorção eletrônica de baixa energia em 856 nm.

A tabela a seguir fornece a absorvância a 856 nm quando 0,700 mL de uma solução de TCNQ $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ + $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ 0,05 M é titulado com nanopartículas de ouro (1,43 g/L em tolueno) a partir de uma microsseringa provida de uma agulha recoberta com Teflon. A absorvância vista na tabela a seguir já foi corrigida quanto à diluição.

Volume total de nanopartículas, μL	Absorvância em 856 nm	Volume total de nanopartículas, μL	Absorvância em 856 nm
4,9	0,208	19,1	0,706
8,0	0,301	22,0	0,770
11,0	0,405	25,0	0,784
13,7	0,502	30,0	0,785
16,2	0,610	35,9	0,784

FONTE: G. Zotti, B. Vercelli, and A. Berlin, "Reaction of Gold Nanoparticles with Tetracyanoquinoidal Molecules," *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 815.

(a) Prepare um gráfico da absorvância contra o volume de titulante e estime o ponto de equivalência. Calcule o número de mmol de Au(0) em 1,00 g de nanopartículas.

(b) A partir de análises de outras nanopartículas preparadas de maneira similar, estima-se que 25% da massa da partícula corresponde ao ligante dodecanotiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-$, MF 201,40). Determine o número de mmol de $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$ em 1,00 g de nanopartículas.

(c) O teor de Au(I) em 1,00 g de nanopartículas deve ser $1,00 - \text{massa de Au(0)} - \text{massa de C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$. Determine o número de mmol de Au(I) em 1,00 g de nanopartículas e a razão molar $\text{Au(I)}:\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$. Em princípio, essa razão deve ser 1:1. A diferença provavelmente se deve ao fato de o $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$ não ter sido determinado para esta preparação específica de nanopartículas.

Luminescência

17-23. No formaldeído, a transição $n \rightarrow \pi^*(T_1)$ ocorre em 397 nm e a transição $n \rightarrow \pi^*(S_1)$ em 355 nm. Qual a diferença em energia (kJ/mol) entre os estados S_1 e T_1 ? Essa diferença se deve aos spins eletrônicos diferentes nos dois estados.


17-24. Qual é a diferença entre fluorescência e fosforescência?


17-25. Qual é a diferença entre luminescência e quimioluminescência?

17-26. Explique o que acontece nos espalhamentos Rayleigh e Raman. Quantas vezes o espalhamento da luz visível é mais rápido do que a fluorescência?

17-27. Considere uma molécula que pode fluorescer a partir do estado S_1 e fosforescer a partir do estado T_1 . Quem é emitida em um comprimento de onda maior, a fluorescência ou a fosforescência? Faça um esboço mostrando a absorção, a fluorescência e a fosforescência em um único espectro.

17-28. Qual é a diferença entre um espectro de excitação de fluorescência e um espectro de emissão de fluorescência? Qual deles se assemelha a um espectro de absorção?

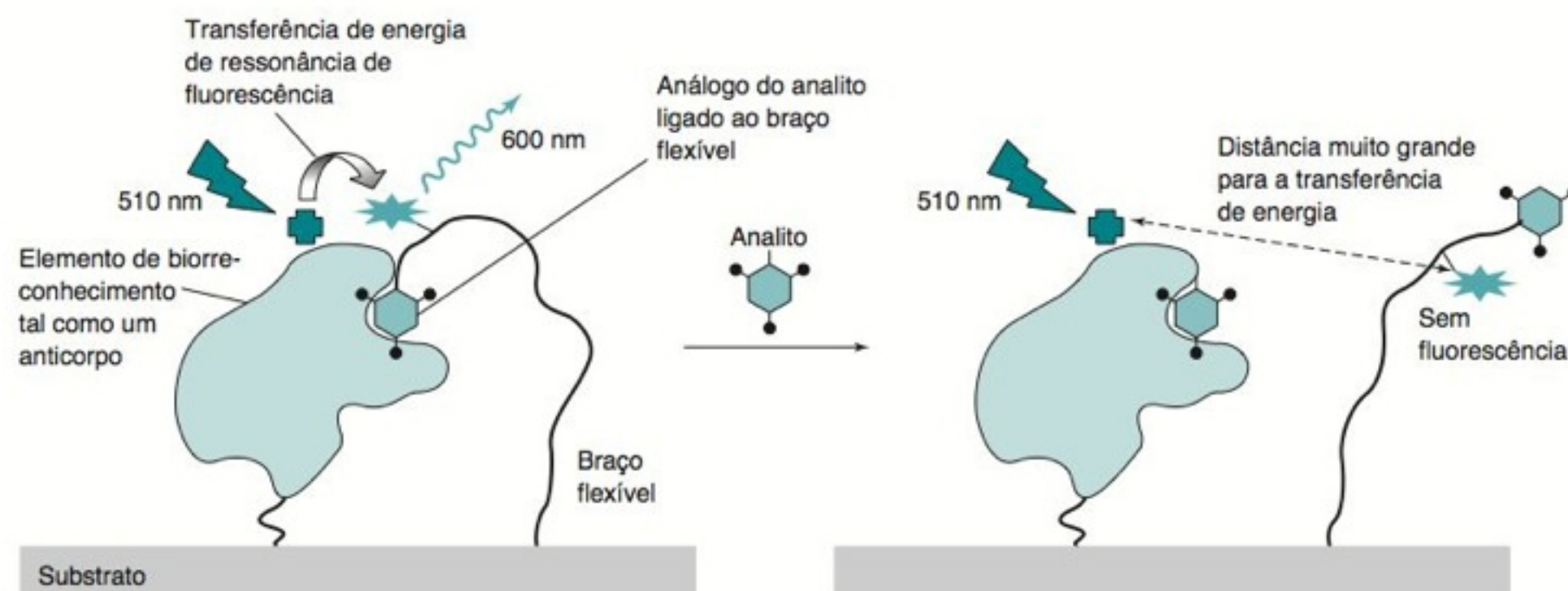
17-29.  Os espectros de fluorescência e de excitação do antraceno são mostrados na Figura 17-22. Os comprimentos de onda dos máximos de absorção e emissão são aproximadamente iguais a 357 e 402 nm. As absorvidades molares nestes comprimentos de onda são $\epsilon_{\text{ex}} = 9,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $\epsilon_{\text{em}} = 5,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Considere um experimento de fluorescência na Figura 17-21 com dimensões de célula de $b_1 = 0,30 \text{ cm}$, $b_2 = 0,40 \text{ cm}$ e $b_3 = 0,5 \text{ cm}$. Calcule a intensidade de fluorescência relativa com a Equação 17-12 como uma função da concentração em uma faixa de 10^{-8} a 10^{-3} M . Explique a forma da curva. Aproximadamente até que valor de concentração a fluorescência é proporcional à concentração (dentro de 5%)? A região de calibração na Figura 17-23 é sensível?

17-30.  *Adição-padrão.* O selênio presente em 0,108 g de castanhas-do-pará foi convertido em um produto fluorescente

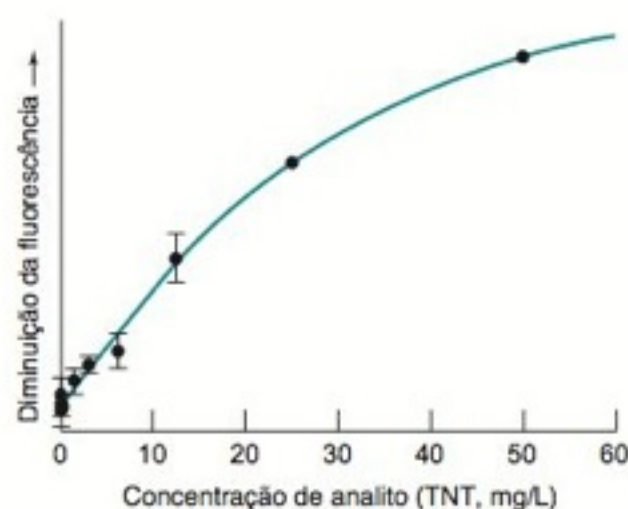
conforme a Reação 17-15. O produto foi extraído com 10,0 mL de ciclo-hexano. Desta solução, 2,00 mL foram transferidos para uma cubeta para medidas de fluorescência. As adições-padrão de um produto fluorescente contendo $1,40 \mu\text{g}$ de Se/mL são dadas na tabela vista a seguir. Construa um gráfico de adição-padrão para determinar a concentração de Se em 2,00 mL da solução desconhecida. Qual é a porcentagem ponderal de Se presente na amostra de castanhas e qual o valor de sua incerteza dentro de um intervalo de confiança de 95%.

Volume de padrão adicionado (μL)	Intensidade de fluorescência (unidades arbitrárias)
0	41,4
10,0	49,2
20,0	56,4
30,0	63,8
40,0	70,3

BIOSSENSORES DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DE RESSONÂNCIA DE FLUORESCÊNCIA



- Absorvedor de energia radiante (doador)
 Emissor de energia radiante (receptor)



A resposta do biossensor para o TNT é um decréscimo na fluorescência em função do aumento da concentração do analito. [De I. L. Medintz, E. R. Goldman, M. E. Lassman, A. Hayhurst, A. W. Kusterbeck e J. R. Deschamps, "Self-Assembled TNT Biosensor Based on Modular Multifunctional Surface-Tethered Components", *Anal. Chem.* **2005**, 77, 365.]

Um *biossensor* é um dispositivo que emprega componentes biológicos como enzimas, anticorpos ou DNA em combinação com sinais elétricos, ópticos ou outros, para se obter uma resposta seletiva a um analito.¹ O biossensor na figura a seguir consiste em dois componentes ancorados a uma superfície. O elemento de biorreconhecimento pode ser um anticorpo, DNA, RNA, ou carboidrato com afinidade específica pelo analito. Um análogo estrutural do analito é ligado a um braço flexível adjacente ao elemento de reconhecimento. Na ausência do analito, o análogo ancorado se liga ao elemento de reconhecimento.

Um cromóforo que absorve de forma eficiente a energia radiante, é ligado ao elemento de reconhecimento, próximo do sítio de reconhecimento. Um cromóforo fluorescente é ligado ao braço flexível, próximo ao análogo estrutural do analito. No lado esquerdo da figura, os cromóforos absorvente e emissor estão próximos um do outro. A energia radiante, com um comprimento de onda de 510 nm, é absorvida pelo e eficientemente transferida através do espaço para , que fluoresce fortemente com um comprimento de onda de 600 nm. Esta *transferência de energia de ressonância de fluorescência* diminui com a sexta potência da distância entre o doador e o receptor.^{2,3}

Quando o analito é adicionado, ele desloca o análogo ancorado do elemento de biorreconhecimento. Quanto maior a concentração do analito, mais intenso é o deslocamento do análogo. Quando o análogo é deslocado do sítio ligante, e não estão mais próximos o suficiente para a transferência de energia, e a fluorescência diminui. No gráfico visto a seguir, o analito é trinitrotolueno (o explosivo TNT) e o limite de detecção é 0,1 mg/L (0,1 ppm). Após a medida, o sensor é lavado para remover o analito e pode ser reutilizado para novas análises.

Este capítulo descreve várias aplicações da absorção e emissão de radiação eletromagnética na análise química. A técnica de *análise por injeção de fluxo* é apresentada como um importante método analítico que frequentemente emprega absorção ou emissão para medir a resposta analítica. Apresentaremos também o uso da ferramenta Solver do Excel e o de operações com matrizes na planilha eletrônica Excel como ferramentas poderosas de análise numérica.

18-1 Análise de uma Mistura

A absorbância de uma solução, em qualquer comprimento de onda, é a soma das absorbâncias de todas as espécies presentes em solução.

Absorbância de uma mistura:

$$A = \epsilon_X b[X] + \epsilon_Y b[Y] + \epsilon_Z b[Z] + \dots \quad (18-1)$$

A absorbância é aditiva.

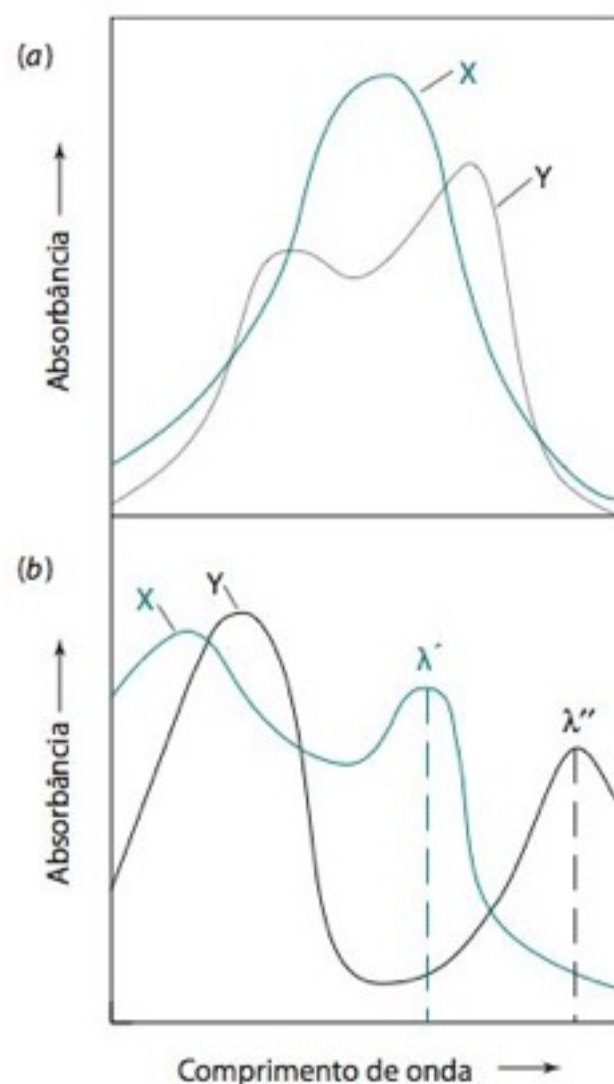


FIGURA 18-1 Dois casos para a análise de uma mistura. (a) Existe uma superposição significativa entre os espectros dos dois componentes puros em todas as regiões. (b) Existem regiões nas quais cada componente representa a contribuição principal para a absorvância.

onde ϵ é a absorvância molar de cada uma das espécies no comprimento de onda em questão, e b é o caminho óptico dentro da célula ou cubeta (Figura 17-4). Se conhecemos os espectros dos componentes puros de uma determinada mistura, podemos decompor matematicamente o espectro da mistura nos espectros dos seus componentes. Na química ácido-base, tal procedimento nos permite medir as concentrações das formas ácidas e básicas de um indicador. Essa informação, conjuntamente com a equação de Henderson-Hasselbalch (8-16), proporciona uma medida precisa do pH por espectrofotometria.⁴

Para uma mistura de compostos X e Y, temos duas condições possíveis para descrever o sistema. Na Figura 18-1a, as bandas de absorção de X puro e de Y puro se superpõem significativamente em toda a região estudada. Esta condição é mais bem resolvida por meio de uma planilha eletrônica, que usa valores de absorvâncias medidos em diferentes comprimentos de onda. Na Figura 18-1b, as bandas de X e de Y possuem uma sobreposição relativamente pequena em apenas algumas regiões. Podemos analisar esse caso escolhendo um par de medidas no comprimento de onda λ' , onde X tem a contribuição principal, e no comprimento de onda λ'' , onde Y tem a contribuição principal.

O que Fazer Quando os Espectros se Sobrepõem

Vamos aplicar o método dos mínimos quadrados por meio da Equação 18-1, para a interpretação do espectro de uma mistura desconhecida de complexos de H_2O_2 com Ti(IV) e V(V) na Figura 18-2. A figura também mostra os espectros dos padrões de Ti(IV) 1,32 mM e de V(V) 1,89 mM.

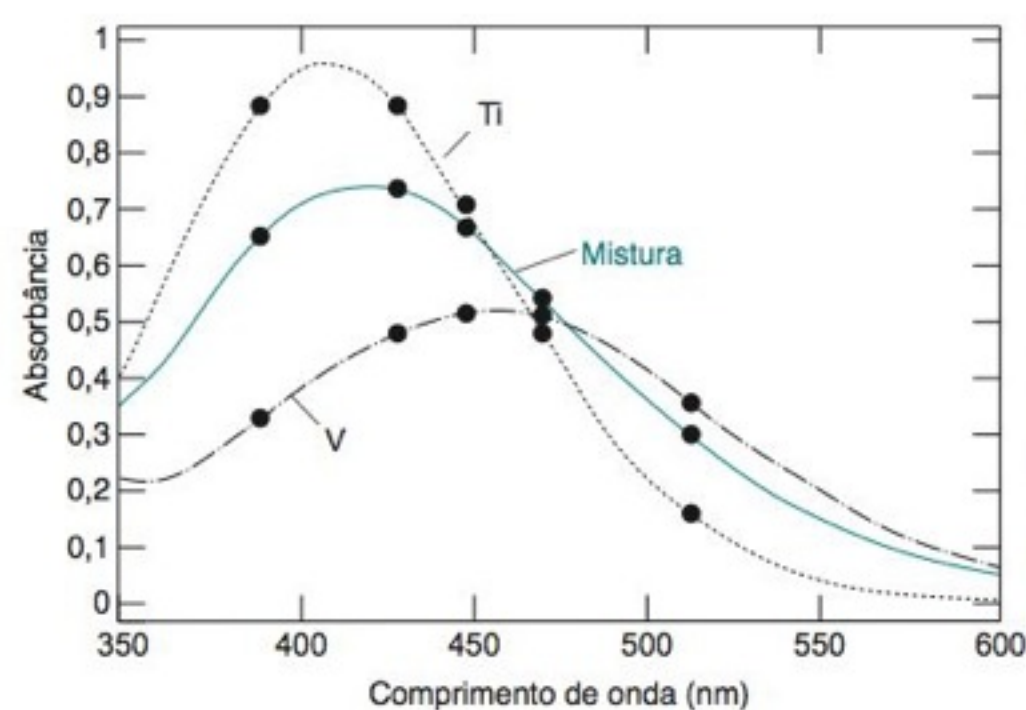


FIGURA 18-2 Espectro, na região do visível, das soluções de Ti(IV) 1,32 mM, de V(V) 1,89 mM e de uma mistura desconhecida contendo ambos os íons. Todas as soluções contêm H_2O_2 0,5% em massa e H_2SO_4 0,01 M. Os valores de absorvância dos pontos apresentados nas linhas pontilhadas estão listados na Figura 18-3. [De M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspocho e P. Tarín, "A Simple Method for Spectrophotometric Determination of Two Components with Overlapped Spectra", *J. Chem. Ed.* **1989**, 66, 178.]

Primeiramente, medimos a absorvância de cada um dos padrões, indicada pelos pontos na Figura 18-2, em diferentes comprimentos de onda. Os resultados encontram-se listados

FIGURA 18-3 Planilha eletrônica usando a ferramenta Solver para analisar a mistura da Figura 18-2.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Análise de uma Mistura Quando Temos Mais Pontos de Dados do que Componentes na Mistura							
2				Absorvância				
3				Medida			Absorvância	
4	Comprimento	Absorvância do Padrão:		da Mistura	Absortividade Molar		calculada	
5	de onda	Titânio	Vanádio	Am	Titânio	Vanádio	Acalc	[Acalc-Am]^2
6	390	0,895	0,326	0,651	678,0	172,5	0,8505	3,981E-02
7	430	0,884	0,497	0,743	669,7	263,0	0,9327	3,597E-02
8	450	0,694	0,528	0,665	525,8	279,4	0,8051	1,963E-02
9	470	0,481	0,512	0,547	364,4	270,9	0,6353	7,796E-03
10	510	0,173	0,374	0,314	131,1	197,9	0,3289	2,233E-04
11							soma =	1,034E-01
12	Padrões		Concentrações na mistura					
13	[Ti](M) =		(a serem determinadas pela ferramenta Solver)					
14	0,00132		[Ti] =	0,001000				
15	[V](M) =		[V] =	0,001000				
16	0,00189							
17	Caminho óptico		E6 = B6/(\$A\$19*\$A\$14)					
18	(cm)=		F6 = C6/(\$A\$19*\$A\$16)					
19	1,000		G6 = E6*\$A\$19*\$D\$14+F6*\$A\$19*\$D\$15					
20			H6 = (G6-D6)^2					

nas colunas A-C da Figura 18-3. As concentrações dos padrões estão representadas nas células de A14 a A16 e o valor do caminho óptico da cubeta (1,000 cm) na célula A19. Denominando-se os dois componentes por X (= Ti) e Y (= V), podemos determinar a absortividade molar de cada componente, em cada comprimento de onda, pela lei de Beer:

$$\epsilon_X = \frac{A_{X_s}}{b[X]_s} \quad \epsilon_Y = \frac{A_{Y_s}}{b[Y]_s} \quad (18-2)$$

onde A_{X_s} é a absorbância do padrão e $[X]_s$ é a concentração do padrão. Este resultado é apresentado nas colunas E e F da Figura 18-3. A absorbância medida para a amostra desconhecida, em cada comprimento de onda, A_m , está listada na coluna D. Para cada comprimento de onda, esta absorbância é a soma das absorbâncias dos componentes:

$$A_m = \epsilon_X b[X] + \epsilon_Y b[Y] \quad (18-3)$$

Entretanto, não sabemos o valor das concentrações $[X]$ e $[Y]$ na mistura.

Para determinarmos os valores de $[X]$ e $[Y]$, iniciamos *propondo* valores para essas concentrações, valores esses que são inseridos nas células D14 e D15. Os valores propostos não precisam estar muito próximos dos valores corretos. Em nosso caso, propomos os valores de 0,001 M para cada uma das concentrações. A absorbância calculada para a mistura, cujo valor se encontra na coluna G, é encontrada através da equação

$$A_{\text{calc}} = \epsilon_X b[X]_{\text{proposta}} + \epsilon_Y b[Y]_{\text{proposta}} \quad (18-4)$$

Por exemplo, o valor de A_{calc} na célula G6 = (678,0)(1,000)[0,001] + (172,5)(1,000)[0,001]. Na coluna H, calculamos o valor do quadrado da diferença entre os valores calculados e os valores medidos de absorbância.

$$\text{A coluna H contém } (A_{\text{calc}} - A_m)^2$$

O método dos mínimos quadrados atua no sentido de minimizar o valor da soma dos quadrados $(A_{\text{calc}} - A_m)^2$, por meio da variação das concentrações $[X]_{\text{proposta}}$ e $[Y]_{\text{proposta}}$. Os “melhores” valores de $[X]_{\text{proposta}}$ e $[Y]_{\text{proposta}}$ nas células D14 e D15 são aqueles que minimizam a soma dos quadrados na célula H11.

A planilha eletrônica Excel tem uma poderosa ferramenta denominada Solver, que realiza os cálculos de minimização que necessitamos. No Excel 2007, a ferramenta Solver se localiza na guia Dados na seção Análise. Caso não veja a opção Solver, clique no botão Microsoft Office no canto superior esquerdo da planilha. Clique em Opções do Excel na parte de baixo da janela e depois em suplementos. Na parte de baixo da janela, onde está escrito Gerenciar, escolha Suplementos do Excel e clique em Ir... Marque a opção Solver e depois clique em OK. Nas versões anteriores do Excel, ao abrirmos o menu Ferramentas, aparece a opção Solver. Se isto não acontecer, esta ferramenta deve ser instalada. Para isso, clique na opção Suplementos no menu Ferramentas e assinale a opção Solver na janela que se abre e clique OK. A ferramenta Solver será instalada e, então, aparecerá no menu Ferramentas.

Para iniciarmos os cálculos com o uso da ferramenta Solver, devemos primeiramente selecionar na planilha da Figura 18-3 a célula H11. Abrimos então o menu Ferramentas e escolhemos a opção Solver. A janela da Figura 18-4 aparece. Entramos com “H11” em Definir célula de destino. Então, selecionamos a opção Min e entramos com “D14,D15” no campo Células variáveis. Com esta sequência de comandos informamos à ferramenta Solver para minimizar o valor da célula H11 através da variação das células D14 e D15. Clicamos então em Resolver. Depois de um curto tempo, a ferramenta Solver escreverá o valor 0,000 670 na célula D14 e 0,001 123 na célula D15. A soma dos quadrados, na célula H11, terá seu valor reduzido de 0,103 para 0,000 028. As células D14 e D15 agora nos informam que os valores das concentrações individuais na mistura são $[\text{Ti(IV)}] = 0,670 \text{ mM}$ e $[\text{V(V)}] = 1,123 \text{ mM}$.

Devemos fazer as medidas de absorbância em mais comprimentos de onda do que existem componentes na mistura. Para uma mistura de dois componentes, usamos pelo menos três comprimentos de onda. Quanto mais comprimentos de onda são utilizados, maior será a exatidão dos resultados.

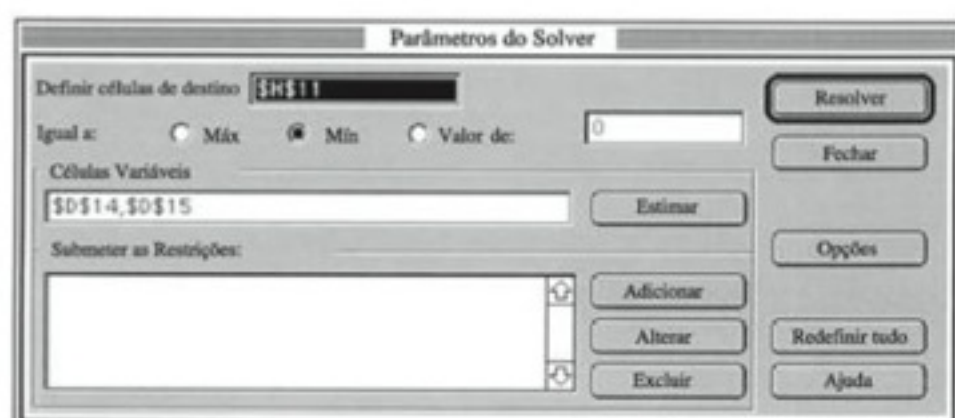


FIGURA 18-4 Janela da ferramenta Solver do Excel.

Este procedimento pode ser facilmente estendido para misturas que contenham mais de dois componentes. Quanto mais medidas de absorvância pudermos fazer em nossos experimentos, mais exatos serão os resultados finais obtidos.

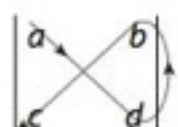
O que Devemos Fazer Quando os Espectros Individuais dos Componentes da Mistura Estão Bem Resolvidos

Se os espectros dos componentes individuais de uma mistura estão moderadamente resolvidos entre si, como nos comprimentos de onda λ' e λ'' na Figura 18-1b, podemos resolver um sistema de duas equações simultâneas para determinar as concentrações desses componentes na mistura. A absorvância da mistura, em qualquer comprimento de onda, é a soma das absorvâncias de cada componente nesse comprimento de onda. Para os comprimentos de onda λ' e λ'' , temos então

$$\begin{aligned} A' &= \epsilon_X' b[X] + \epsilon_Y' b[Y] \\ A'' &= \epsilon_X'' b[X] + \epsilon_Y'' b[Y] \end{aligned} \quad (18-5)$$

onde os valores de ϵ se aplicam a cada espécie em cada comprimento de onda. As absorvâncias de X e de Y nos comprimentos de onda λ' e λ'' devem ser medidas por meio de experimentos feitos em separado.

Podemos resolver as Equações 18-5 para as duas concentrações desconhecidas, [X] e [Y]. O resultado é

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = (a \times d) - (b \times c)$$


Análise de uma mistura quando os espectros estão bem resolvidos:

$$[X] = \frac{\begin{vmatrix} A' & \epsilon_Y' b \\ A'' & \epsilon_Y'' b \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \epsilon_X' b & \epsilon_Y' b \\ \epsilon_X'' b & \epsilon_Y'' b \end{vmatrix}} \quad [Y] = \frac{\begin{vmatrix} \epsilon_X' b & A' \\ \epsilon_X'' b & A'' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \epsilon_X' b & \epsilon_Y' b \\ \epsilon_X'' b & \epsilon_Y'' b \end{vmatrix}} \quad (18-6)$$

Nas Equações 18-6, cada símbolo $\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}$ é um *determinante*. Trata-se de uma forma abreviada de escrevermos o produto $(a \times d)$ menos o produto $(b \times c)$. Assim, o determinante $\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{vmatrix}$ significa $(1 \times 4) - (2 \times 3) = -2$.

EXEMPLO Análise de uma Mistura Utilizando as Equações 18-6

As absorvâncias molares dos compostos X e Y foram medidas com amostras puras de cada um deles:

λ (nm)	ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	
	X	Y
272	16 400	3 870
327	3 990	6 420

Uma mistura dos compostos X e Y, em uma célula de 1,000 cm de caminho óptico, apresentou uma absorvância de 0,957 em 272 nm e de 0,559 em 327 nm. Determine as concentrações de X e de Y na mistura.

Solução Utilizando as Equações 18-6 e fazendo $b = 1,000$, temos

$$\begin{aligned} [X] &= \frac{\begin{vmatrix} 0,957 & 3\,870 \\ 0,559 & 6\,420 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 16\,400 & 3\,870 \\ 3\,990 & 6\,420 \end{vmatrix}} = \frac{(0,957)(6\,420) - (3\,870)(0,559)}{(16\,400)(6\,420) - (3\,870)(3\,990)} = 4,43 \times 10^{-5} \text{ M} \\ [Y] &= \frac{\begin{vmatrix} 16\,400 & 0,957 \\ 3\,990 & 0,559 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 16\,400 & 3\,870 \\ 3\,990 & 6\,420 \end{vmatrix}} = 5,95 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

Teste a Você Mesmo Determine a concentração de X quando as absorvâncias são iguais a 0,700 em 272 nm e 0,550 em 327 nm. (**Resposta:** $2,63 \times 10^{-5} \text{ M}$)

	A	B	C	D	E	F	G
1	Resolvendo Equações Lineares Simultâneas Utilizando Operações com Matrizes do Excel						
2							
3	Comprimento de onda	Matriz dos Coeficientes		Absorbância da amostra		Concentrações	
4				desconhecida		na mistura	
5	272	16400	3870	0,957		4,4304E-05	← [X]
6	327	3990	6420	0,559		5,9537E-05	← [Y]
7		K		A		C	
8							
9	1. Entre com a matriz dos coeficientes ϵb nas células B5:B6						
10	2. Entre com os valores de absorbância da amostra desconhecida em cada comprimento de onda (células D5:D6)						
11	3. Selecione o bloco de células em branco requeridas para a solução (F5 e F6)						
12	4. Escreva a fórmula " =MATRIZ.MULT(MATRIZ.INVERSO(B5:C6);D5:D6) "						
13	5. Pressione simultaneamente CONTROL+SHIFT+ENTER em um PC						
14	6. Preste atenção! A resposta do problema aparece nas células F5 e F6						

FIGURA 18-5 Resolução de um sistema de equações lineares simultâneas com o Excel.

Para analisarmos a mistura dos dois compostos é necessário medirmos, para a mistura, as absorbâncias em dois comprimentos de onda diferentes e conhecermos o valor de ϵ para cada um dos compostos, em cada um dos comprimentos de onda. Da mesma maneira, uma mistura de n componentes pode ser analisada, fazendo-se n medidas de absorbância em n comprimentos de onda diferentes.

Resolvendo Sistemas de Equações Lineares Simultâneas com o Excel

O Excel resolve sistemas de equações lineares com um único comando. Não é necessário o conhecimento prévio de operações matemáticas com matrizes. Para resolver sistemas de equações simultâneas usando o Excel, o importante é reconhecer a organização dos dados e dos resultados na planilha da Figura 18-5. Essa planilha pode ser facilmente usada seguindo-se as instruções contidas no último parágrafo desta seção, mesmo que o detalhe das operações matemáticas envolvidas não seja familiar ao usuário.

O sistema de equações simultâneas correspondente ao exemplo anterior é

$$\begin{aligned} A' &= \epsilon_X' b[X] + \epsilon_Y' b[Y] & 0,957 &= 16\,400[X] + 3\,870[Y] \\ A'' &= \epsilon_X'' b[X] + \epsilon_Y'' b[Y] & 0,559 &= 3\,990[X] + 6\,420[Y] \end{aligned}$$

que pode ser escrito, utilizando-se a notação matricial, na forma

$$\begin{bmatrix} 0,957 \\ 0,559 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 16\,400 & 3\,870 \\ 3\,990 & 6\,420 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [X] \\ [Y] \end{bmatrix} \quad (18-7)$$

$\mathbf{A} = \mathbf{K} \mathbf{C}$

\mathbf{K} é a *matriz* contendo as absorvidades molares multiplicadas pelo valor do caminho óptico da cubeta, ϵb . \mathbf{A} é uma matriz que contém os valores de absorbância da amostra desconhecida. Uma matriz, como \mathbf{A} , que possui apenas uma coluna é chamada de *vetor*. A matriz \mathbf{C} é um vetor que contém as concentrações da amostra desconhecida.

A matriz \mathbf{K}^{-1} , chamada de *matriz inversa* de \mathbf{K} , é definida de tal forma que os produtos $\mathbf{K}\mathbf{K}^{-1}$ ou $\mathbf{K}^{-1}\mathbf{K}$ são iguais à matriz unitária, uma matriz onde a diagonal principal contém números 1 e os demais elementos da matriz são 0.⁵ Podemos determinar o vetor de concentrações, \mathbf{C} , multiplicando ambos os lados da Equação 18-7 por \mathbf{K}^{-1} :

$$\begin{aligned} \mathbf{K}\mathbf{C} &= \mathbf{A} \\ \underbrace{\mathbf{K}^{-1}\mathbf{K}}_{\mathbf{C}} \mathbf{C} &= \mathbf{K}^{-1}\mathbf{A} \end{aligned}$$

O produto $\mathbf{K}^{-1}\mathbf{K}\mathbf{C}$ é igual a \mathbf{C} :

$$\underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\mathbf{K}^{-1}\mathbf{K}} \underbrace{\begin{bmatrix} [X] \\ [Y] \end{bmatrix}}_{\mathbf{C}} = \underbrace{\begin{bmatrix} [X] \\ [Y] \end{bmatrix}}_{\mathbf{C}}$$

O algoritmo para resolvermos um sistema de equações simultâneas é realmente simples: Determine a matriz inversa \mathbf{K}^{-1} e multiplique-a por \mathbf{A} . O resultado deste produto é \mathbf{C} , que contém as concentrações na amostra desconhecida.

Na Figura 18-5, entramos com os valores dos comprimentos de onda na coluna A, apenas para termos um registro dessa informação. Esses valores não serão usados nos cálculos. Entramos com os valores dos produtos ϵb para o componente X puro na coluna B e os va-

lores dos produtos eb para o componente Y puro na coluna C. A matriz K é formada pelas células B5:C6. A função do Excel $\text{MATRIZ.INVERSO}(B5:C6)$ calcula a matriz inversa K^{-1} . A função $\text{MATRIZ.MULT}(\text{matriz 1; matriz 2})$ calcula o produto de duas matrizes (ou de uma matriz por um vetor). O vetor das concentrações, C , é igual a $K^{-1}A$, que podemos definir com uma única linha de comando

$$=\text{MMULT}(\underbrace{\text{MINVERSE}(B5:C6)}_{K^{-1}}, \underbrace{D5:D6}_A)$$

Procedimento para resolução de um sistema de equações lineares simultâneas com o Excel

Para usarmos a planilha da Figura 18-5, entramos inicialmente com os valores dos coeficientes eb , correspondentes aos componentes puros da amostra, nas colunas B5:C6. Em seguida, entramos com as absorvâncias da amostra desconhecida nas colunas D5:D6. Selecionamos as células F5:F6 e escrevemos a fórmula “ $=\text{MATRIZ.MULT}(\text{MATRIZ.INVERSO}(B5:C6); D5:D6)$ ”. Pressionamos simultaneamente as teclas $\text{CONTROL}+\text{SHIFT}+\text{ENTER}$ no PC ou $\text{COMMAND}+\text{RETURN}$ em um Mac. As concentrações $[X]$ e $[Y]$ aparecerão nas células F5:F6.

Pontos Isobésticos

Frequentemente uma espécie absorvente, X, é convertida em outra espécie absorvente, Y, durante o curso de uma reação química. Essa transformação leva a um comportamento característico e muito óbvio, mostrado na Figura 18-6. Se os espectros de X puro e de Y puro cruzam um com o outro em algum comprimento de onda, então todos os espectros obtidos durante essa reação química cruzarão em um mesmo ponto, denominado **ponto isobéstico**. A observação de um ponto isobéstico, durante uma reação química, é uma boa evidência de que apenas duas espécies principais estão presentes.⁶

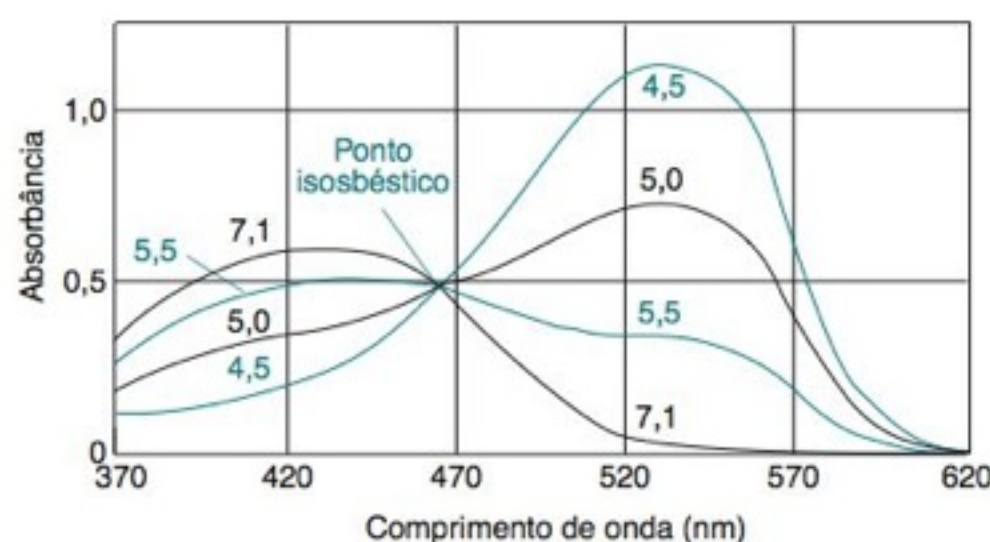
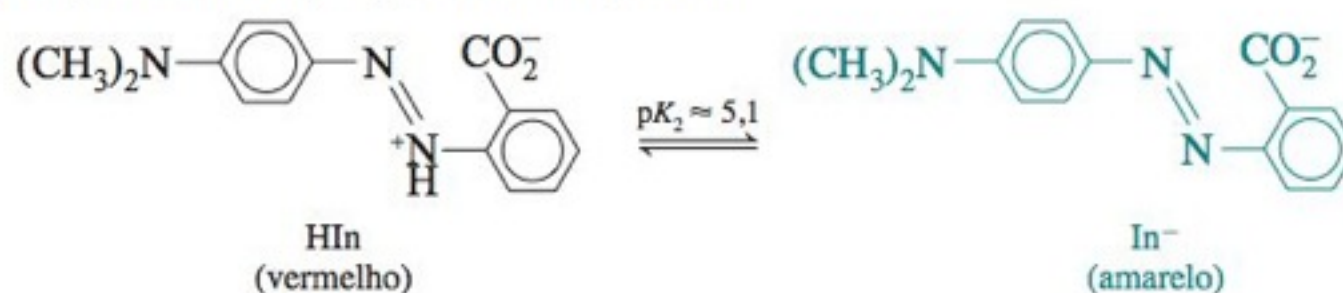


FIGURA 18-6 Espectro de absorção em função do pH de uma solução de vermelho de metila $3,7 \times 10^{-4}$ M entre pH 4,5 e 7,1. [De E. J. King, *Acid-Base Equilibria* (Oxford: Pergamon Press, 1965).]

Vamos considerar o vermelho de metila, um indicador que muda de cor entre o vermelho (HIn) e o amarelo (In^-) próximo ao pH 5,1:



Como os espectros de HIn e de In^- (na mesma concentração) se cruzam em 465 nm, todos os espectros na Figura 18-6 se cruzam nesse ponto. (Se os espectros de HIn e de In^- se cruzassem em diferentes pontos, haveria vários pontos isobésticos.)

Para compreendermos por que existe um ponto isobéstico, escrevemos, inicialmente, uma equação para a absorvância da solução em 465 nm:

$$A^{465} = \epsilon_{\text{HIn}}^{465} b[\text{HIn}] + \epsilon_{\text{In}^-}^{465} b[\text{In}^-] \quad (18-8)$$

Porém, como os espectros do HIn puro e do In^- (na mesma concentração) se cruzam em 465 nm, $\epsilon_{\text{HIn}}^{465}$ deve ser igual a $\epsilon_{\text{In}^-}^{465}$. Considerando que $\epsilon_{\text{HIn}}^{465} = \epsilon_{\text{In}^-}^{465} = \epsilon^{465}$, podemos reescrever a Equação 18-8 na forma:

$$A^{465} = \epsilon^{465} b([\text{HIn}] + [\text{In}^-]) \quad (18-9)$$

Na Figura 18-6, todas as soluções contêm a mesma concentração total de vermelho de metila ($[\text{HIn}] + [\text{In}^-]$). Apenas o pH varia. Portanto, a soma das concentrações na Equação 18-9 é constante, e A^{465} é constante.

Um ponto isobéstico aparece quando $\epsilon_x = \epsilon_y$ e $[X] + [Y]$ é constante.

18-2 Determinação do Valor de uma Constante de Equilíbrio: O Diagrama de Scatchard

Para determinarmos o valor de uma constante de equilíbrio, devemos medir as concentrações (na realidade, as atividades) das espécies envolvidas no equilíbrio. Esta seção mostra como a espectrofotometria pode ser usada para esse objetivo.

Examinemos o equilíbrio em que as espécies P e X reagem entre si para formar o produto PX.



Desprezando os coeficientes de atividade, podemos escrever

$$K = \frac{[PX]}{[P][X]} \quad (18-11)$$

Consideremos uma série de soluções, nas quais são feitas pequenas adições (incrementos) do componente X a uma quantidade fixa do componente P. Chamando a concentração total de P (na forma P ou PX) de P_0 , podemos então escrever

$$[P] = P_0 - [PX] \quad (18-12)$$

A expressão de equilíbrio, a Equação 18-11, pode então ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{[PX]}{[X]} = K[P] = K(P_0 - [PX]) \quad (18-13)$$

Um gráfico de $[PX]/[X]$ contra $[PX]$ é uma reta com o coeficiente angular $-K$, e é conhecido como **diagrama de Scatchard**.⁷ Este diagrama é muito utilizado na área de bioquímica para medir valores de constantes de equilíbrio (Figura 18-7).

Se conhecermos $[PX]$, podemos encontrar $[X]$ por meio de um balanço de massas

$$X_0 = [X \text{ total}] = [PX] + [X]$$

Para determinarmos $[PX]$, podemos utilizar o valor de absorvância obtido por espectrofotometria. Suponha que P e PX tenham, cada um deles, algum valor de absorvância no comprimento de onda λ . Admita ainda que X não possui absorvância significativa nesse comprimento de onda. Para simplificarmos, consideramos que todas as medidas são feitas em uma cubeta com o caminho óptico de 1,000 cm. Essa condição permite omitirmos b (= 1,000 cm) quando escrevemos a lei de Beer.

A absorvância em um comprimento de onda qualquer é a soma das absorvâncias de PX e P:

$$A = \epsilon_{PX}[PX] + \epsilon_P[P]$$

Substituindo $[P] = P_0 - [PX]$, podemos escrever

$$A = \epsilon_{PX}[PX] + \underbrace{\epsilon_P P_0}_{A_0} - \epsilon_P[PX] \quad (18-14)$$

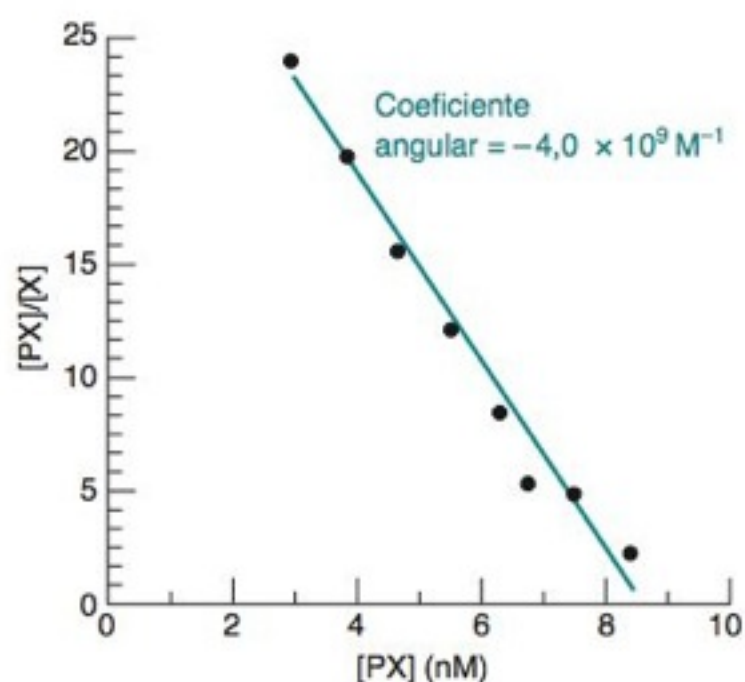


FIGURA 18-7 Diagrama de Scatchard para a ligação do antígeno (X) ao anticorpo (P). O anticorpo se liga ao explosivo trinitrotolueno (TNT). O antígeno é um análogo fluorescente do TNT. A partir do coeficiente angular, a constante de ligação para a reação $P + X \rightleftharpoons PX$ é $K = 4,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$. [Adaptado da Figura 4 de A. Bromberg e R. A. Mathies, "Homogeneous Immunoassay for Detection of TNT on a Capillary Electrophoresis Chip", *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 1188.]

Como a absorvância é proporcional à concentração (e não à atividade), as concentrações devem ser convertidas em atividades para obtermos as constantes de equilíbrio verdadeiras.

Observando com cuidado, podemos perceber que a Equação 18-12 é, na realidade, um balanço de massas.

Um *diagrama de Scatchard* é um gráfico de $[PX]/[X]$ contra $[PX]$. O coeficiente angular é $-K$.

Porém $\epsilon_P P_0$ é A_0 , a absorbância inicial antes que qualquer quantidade de X tenha sido adicionada. Portanto,

$$A = [PX](\epsilon_{PX} - \epsilon_P) + A_0 \Rightarrow [PX] = \frac{\Delta A}{\Delta \epsilon} \quad (18-15)$$

onde $\Delta \epsilon = \epsilon_{PX} - \epsilon_P$ e $\Delta A (= A - A_0)$ é a absorbância observada após cada adição de X menos a absorbância inicial.

Substituindo a expressão de [PX], dada pela Equação 18-15, na Equação 18-13, temos:

Equação de Scatchard:
$$\frac{\Delta A}{X} = K \Delta \epsilon P_0 - K \Delta A \quad (18-16)$$

O Problema 18-13 mostra outra maneira de determinarmos o valor de K usando a ferramenta Solver do Excel.

Um gráfico de $\Delta A/[X]$ versus ΔA deve ser uma linha reta com coeficiente angular $-K$. Dessa maneira, as absorbâncias medidas quando P é titulado com X podem ser utilizadas para determinarmos a constante de equilíbrio, K, para a reação de X com P.

Quando usamos a Equação 18-16, dois casos são muito comuns. Se a constante de equilíbrio K for pequena, então são necessárias grandes concentrações de X para a formação de PX. Portanto, $X_0 \gg P_0$, e $[X] \approx X_0$. Por outro lado, se K não for pequena, então $[X] \neq X_0$, e [X] deve ser medida. A melhor maneira é fazermos uma medida independente de [X] em outro comprimento de onda ou medirmos uma propriedade física diferente que esteja associada com a concentração de X.

Na prática, os erros inerentes a um diagrama de Scatchard podem ser significativos. Definimos a fração de saturação como

$$\text{Fração de saturação} = S = \frac{[PX]}{P_0} \quad (18-17)$$

A Equação 18-13 pode ser reescrita como $S/[X] = K(1 - S)$. Construa um gráfico de $S/[X]$ contra S.

Os dados mais precisos são obtidos para $0,2 \leq S \leq 0,8$.⁸ Além disso, os dados devem ser obtidos dentro de uma faixa que represente aproximadamente ~75% da curva de saturação total, antes de verificarmos se o equilíbrio (Equação 18-10) é obedecido. É comum as pessoas cometerem o erro de explorar muito pouco a curva de ligação.

18-3 O Método da Variação Contínua

Vamos supor que vários complexos podem ser formados entre as espécies P e X:



Se um complexo predomina (por exemplo, PX_2), o **método da variação contínua** (também chamado de *método de Job*)⁹ nos permite identificar a estequiometria do complexo predominante.

O procedimento clássico é a mistura de alíquotas de soluções-estoque de P e de X seguida pela diluição a um volume constante, de modo a preparar soluções com a concentração total $[P] + [X]$ constante. Por exemplo, as soluções-estoque de P e X, ambas 2,50 mM, podem ser misturadas como vemos na Tabela 18-1, para produzir soluções com várias proporções X:P, mas com uma concentração total constante. A absorbância de cada solução é medida, normalmente no $\lambda_{\text{máx}}$ do complexo, e é construído um gráfico mostrando a absorbância *corrigida* (definida na Equação 18-21) contra a fração molar de X. A *absorbância máxima é alcançada na composição correspondente à estequiometria do complexo predominante*.

A absorbância corrigida é definida como a absorbância medida menos a absorbância que deveria ser produzida por P livre e por X livre quando isolados:

$$\text{Absorbância corrigida} = \text{absorbância medida} - \epsilon_P b P_T - \epsilon_X b X_T \quad (18-21)$$

onde ϵ_P e ϵ_X são as absorptividades molares de P puro e de X puro, b é o caminho óptico da amostra e P_T e X_T são as concentrações totais de P e de X na solução. Para a primeira solução na Tabela 18-1, $P_T = (1,00/25,0)(2,50 \text{ mM}) = 0,100 \text{ mM}$ e $X_T = (9,00/25,0)(2,50 \text{ mM}) = 0,900 \text{ mM}$. Se P e X não absorvem no comprimento de onda de interesse, não é necessária uma correção na absorbância.

Para a reação $P + nX \rightleftharpoons PX_n$, podemos mostrar que $[PX_n]$ atinge um máximo quando as concentrações iniciais têm entre si a razão $[X]_0 = n[P]_0$. Para tal, escrevemos

$$K = \frac{[PX_n]}{([P]_0 - [PX_n])([X]_0 - n[PX_n])}$$

e fazemos com que as derivadas parciais $\partial[PX_n]/\partial[P]_0$ e $\partial[PX_n]/\partial[X]_0$ sejam iguais a 0.

TABELA 18-1 Soluções para o método da variação contínua

mL da solução de P 2,50 mM	mL da solução de X 2,50 mM	Razão molar (X:P)	Fração molar de X número de mols de X
			número de mols de X + número de mols de P
1,00	9,00	9,00:1	0,900
2,00	8,00	4,00:1	0,800
2,50	7,50	3,00:1	0,750
3,33	6,67	2,00:1	0,667
4,00	6,00	1,50:1	0,600
5,00	5,00	1,00:1	0,500
6,00	4,00	1:1,50	0,400
6,67	3,33	1:2,00	0,333
7,50	2,50	1:3,00	0,250
8,00	2,00	1:4,00	0,200
9,00	1,00	1:9,00	0,100

NOTA: Todas as soluções são diluídas com um tampão a um volume total de 25,0 mL.

A absorbância máxima ocorre na fração molar de X correspondente à estequiometria do complexo (Figura 18-8). Se o complexo predominante for PX_2 , o máximo ocorre na fração molar de X = $2/(2 + 1) = 0,667$.

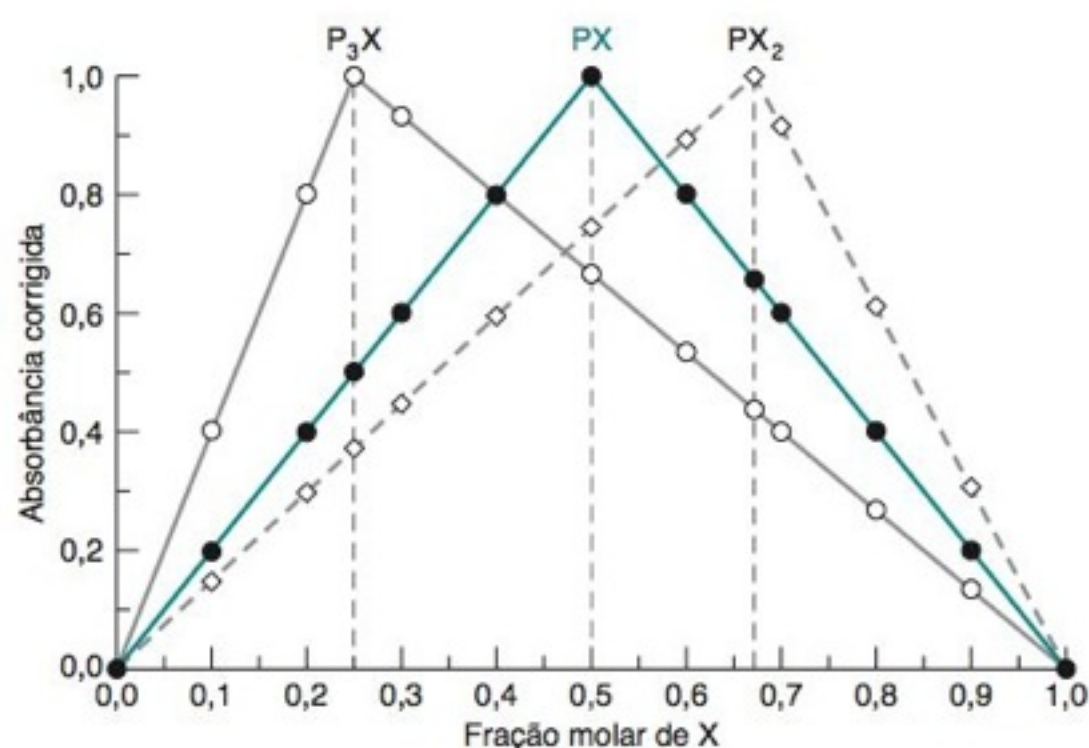
$$\text{Fração molar de X em } P_aX_b = \frac{b}{b + a} \quad (= 0,667 \text{ quando } b = 2 \text{ e } a = 1)$$

Se o complexo predominante for P_3X , ocorrerá o máximo na fração molar de X = $1/(1 + 3) = 0,250$.

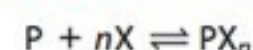
Apresentamos a seguir alguns cuidados quanto ao uso do método da variação contínua:

1. Verifique se o complexo segue a lei de Beer.
2. Utilize, se for possível, uma força iônica e um pH constantes.
3. Faça leituras em mais de um comprimento de onda; o máximo deve ocorrer na mesma fração molar para cada um dos comprimentos de onda.
4. Faça experimentos com concentrações totais de P + X diferentes. Se um segundo grupo de soluções for preparado nas proporções dadas na Tabela 18-1, porém a partir de soluções estoque com a concentração de 5,00 mM, o máximo deve continuar a ocorrer na mesma fração molar.

Embora o método da variação contínua possa ser aplicado utilizando-se várias soluções separadas, como as da Tabela 18-1, uma titulação é um processo bem mais sensível. A Figura 18-9a mostra os resultados para a titulação do EDTA com Cu^{2+} . Na Figura 18-9b, a abscissa foi transformada em fração molar de Cu^{2+} ($= [\text{número de mols de } Cu^{2+}]/[\text{número de mols de } Cu^{2+} + \text{número de mols de EDTA}]$) em vez do volume de Cu^{2+} . O valor máximo, bem definido na fração molar 0,5, indica a formação de um complexo 1:1. Se a constante de equilíbrio não for muito grande, o máximo é mais curvo que o visto na Figura 18-9b. A curvatura pode ser usada para estimarmos o valor da constante de equilíbrio.¹⁰



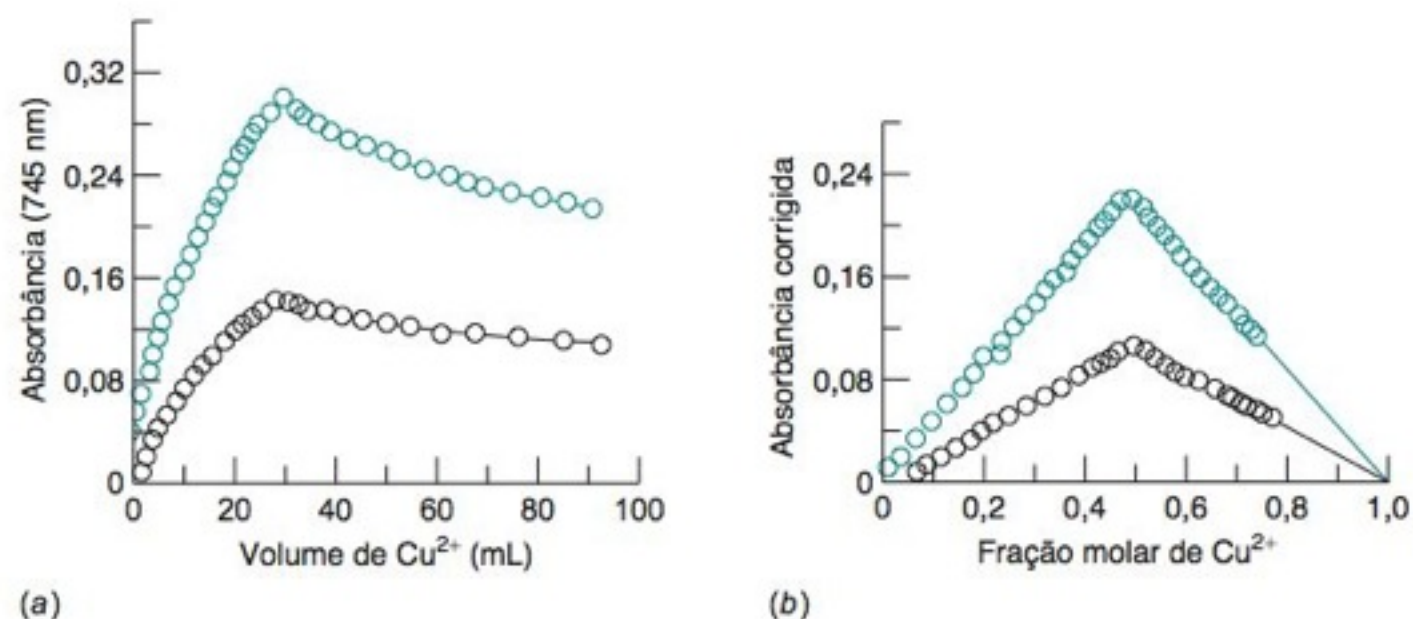
Método da variação contínua:



O máximo de absorbância ocorre quando (fração molar de X) = $n/(n + 1)$.

FIGURA 18-8 Comportamento ideal dos diagramas de Job para a formação dos complexos P_3X , PX e PX_2 .

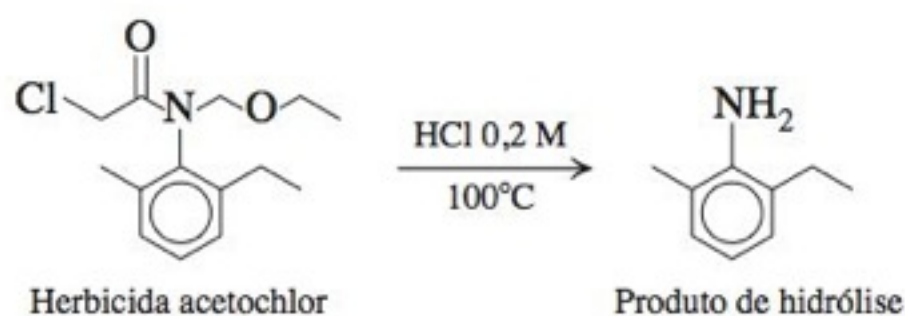
FIGURA 18-9 (a) Titulação espectrofotométrica de 30,0 mL de EDTA em tampão acetato com CuSO_4 no mesmo tampão. Curva superior: $[\text{EDTA}] = [\text{Cu}^{2+}] = 5,00 \text{ mM}$. Curva inferior: $[\text{EDTA}] = [\text{Cu}^{2+}] = 2,50 \text{ mM}$. A absorbância não foi “corrigida” de nenhuma maneira nas duas curvas. (b) Transformação dos dados para a forma de fração molar. A absorbância do CuSO_4 livre na mesma concentração formal foi subtraída de cada ponto em a. O EDTA é transparente nesse comprimento de onda. [De Z. D. Hill e P. MacCarthy, “Novel Approach to Job’s Method”, *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 162.]



18-4 Análise por Injeção de Fluxo e Injeção Sequencial

No método de **análise por injeção de fluxo**, uma amostra líquida é injetada dentro de um líquido carreador *em fluxo contínuo* no qual uma substância reage com a amostra.¹¹⁻¹⁵ Outros reagentes podem ser adicionados posteriormente ao fluxo. À medida que a amostra escoa do injetor para o detector, a zona contendo a amostra se alarga e reage com uma substância, formando um produto sensível ao detector. As vantagens da injeção de fluxo sobre o “processo em batelada”, no qual amostras individuais são analisadas separadamente, incluem velocidade, automação da manipulação da amostra e baixo custo. É comum na análise por injeção de fluxo ocorrer a análise de 100 amostras por hora. Os autoamostradores capazes de manipular centenas de amostras são essenciais na análise automatizada. A injeção de fluxo é uma ferramenta básica em muitas análises de solos e águas em laboratórios que manipulam um grande número de amostras.

A Figura 18-10 mostra uma análise representativa para traços do herbicida acetochlor em alimentos.¹⁶ A amostra é preparada homogeneizando um determinado alimento, como cereais ou farinha, seguido de extração do herbicida com um solvente orgânico e hidrólise do extrato. O produto da hidrólise aquosa é então injetado no sistema carreador para a análise por injeção de fluxo na Figura 18-10.



O fluxo de carreador contém um sal de diazônio (o *reagente*) que reage com a amostra com formação de um produto colorido, que pode ser medido por sua absorbância no visível em 400 nm.

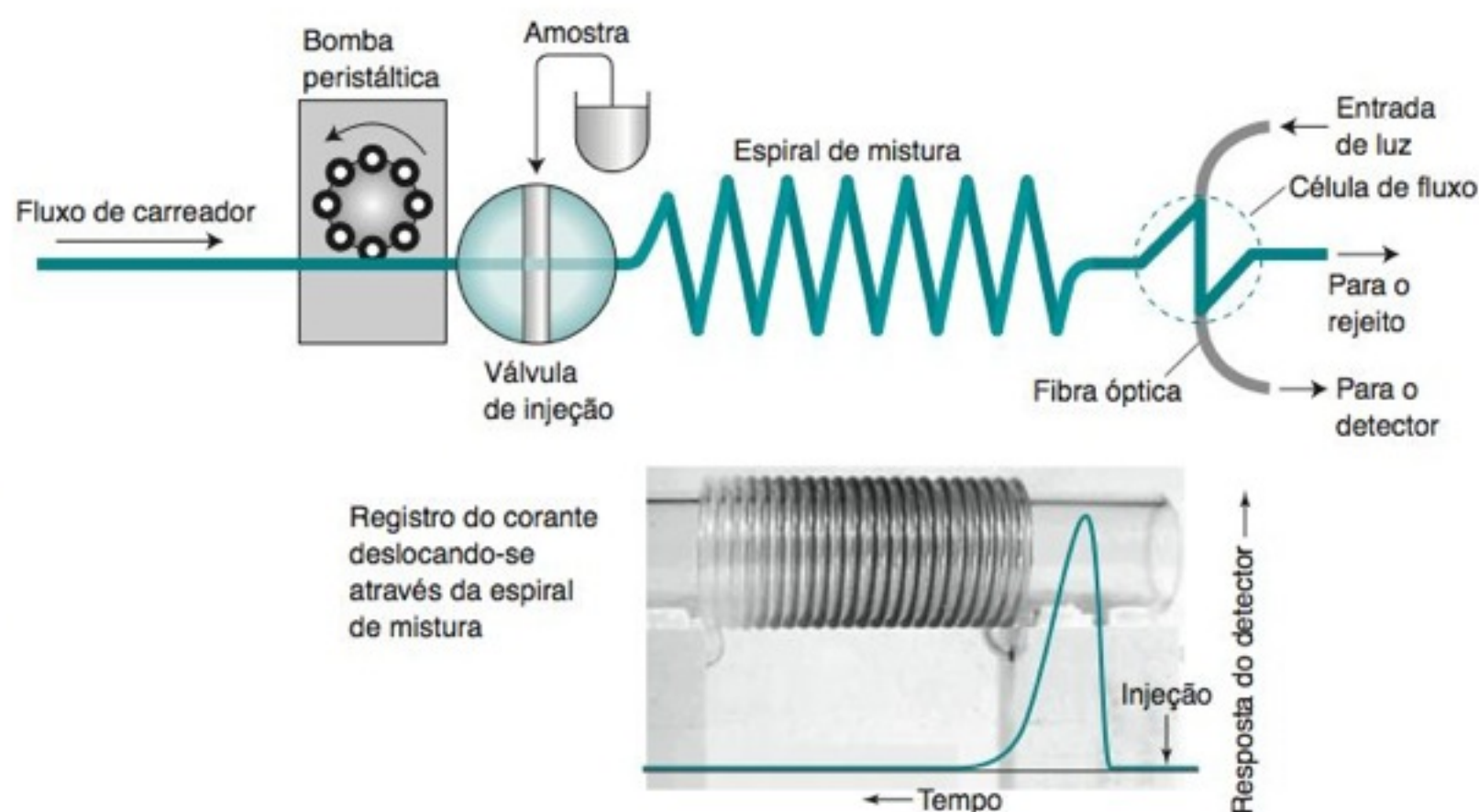
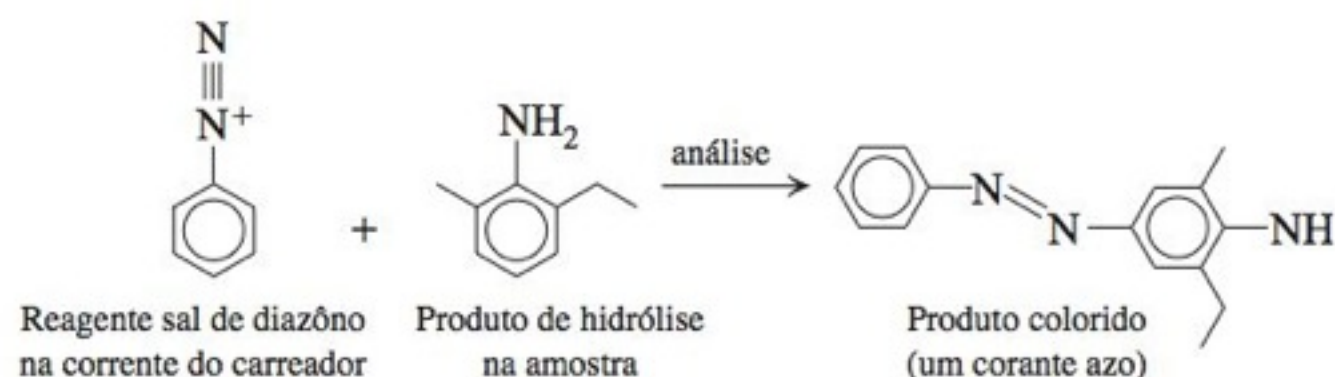


FIGURA 18-10 Diagrama esquemático da análise por injeção de fluxo no qual a amostra é injetada em um fluxo carreador contendo reagentes que formam um produto colorido com o analito. A bomba peristáltica empurra o líquido através de tubos flexíveis pela ação de oito rolamentos ao longo do sistema de tubos. A fotografia e o gráfico mostram a dispersão de um corante injetado no carreador. [Adaptado do tutorial de J. Ruzicka, *Flow Injection Analysis*, 4th ed., 2009, disponível gratuitamente no endereço www.flowinjection.com/freecd.aspx.]



A Figura 18-11 mostra a dispersão e a reação da amostra após injeção no sistema carreador. Se não houvesse reagente, a amostra simplesmente começaria a se dispersar à medida que caminha pelo fluxo de carreador. Quando o líquido flui de maneira relativamente lenta em um tubo cilíndrico, o fluxo é *laminar*. O atrito com as paredes do tubo reduz a vazão a zero nas paredes. O fluxo no centro é o dobro da vazão média. Existe um perfil parabólico de velocidade entre o centro e as paredes do tubo. O esquema na parte superior da Figura 18-11 mostra a frente da curva e os efeitos de borda da zona contendo a amostra. O líquido próximo às paredes se mistura com o líquido no seio do fluxo por difusão radial. Quanto mais estreito for o tubo, mais rápida é a mistura radial. Considerando-se um diâmetro de tubo típico de 0,5 a 0,75 mm, a difusão para longe das paredes é significativa em poucos segundos. Na Figura 18-10, o seio da trajetória entre a injeção e a detecção é uma espiral onde se dá a mistura. A curvatura e a forma da curva na trajetória do fluxo criam turbulência, que promove a mistura.

À medida que a amostra é transportada pela espiral onde se dá a mistura, a reação com o reagente no fluxo carreador ocorre a partir da frente da curva e das bordas junto às paredes da zona contendo a amostra. A turbulência é necessária para uma boa mistura do reagente com a amostra porque o comprimento da zona contendo a amostra é muito maior do que o diâmetro do tubo. A formação do produto depende da velocidade da reação química, bem como da velocidade de mistura das zonas. Os intervalos de tempo típicos entre a injeção e a detecção são apenas da ordem de dezenas de segundos. Ao contrário da maioria dos métodos de análise química, a mistura do analito com os reagentes é incompleta; por isso, o equilíbrio químico em uma análise por injeção de fluxo não é atingido.

A chave para a precisão analítica é a reprodutibilidade da injeção de fluxo. O perfil de concentração do produto que passa pelo detector depende de muitas variáveis, incluindo volume da amostra, velocidade de fluxo, velocidade de reação e temperatura. As condições reprodutíveis fornecem uma resposta reprodutível. Em injeções de amostras repetidas do herbicida acetochlor, o desvio-padrão foi de 1,6% ao nível de determinação de 1 ppm do herbicida em alimentos.

A célula de fluxo do detector na Figura 18-10 tem a trajetória de líquido na forma de um Z. Luz monocromática incide por meio de uma fibra óptica. A luz que passou pela célula de fluxo chega ao detector por meio de outra fibra óptica. As células de fluxo comuns contêm um caminho de 10 mm e um volume de 60 μL .

Os volumes típicos de amostras que são injetadas são de dezenas de microlitros. A altura do pico, e não a área, é normalmente considerada como o sinal analítico da injeção de fluxo.

A Figura 18-12 mostra um esquema ligeiramente mais complicado de injeção de fluxo projetado para a análise contínua a bordo de uma embarcação, de concentrações nanomolares de amônia em água do mar. A bomba peristáltica alimenta três líquidos na espiral de reação a uma vazão de 160 $\mu\text{L}/\text{min}$. Um dos líquidos é a água do mar coletada 1 m abaixo da superfície do oceano. O reagente 1 (solução de *o*-ftaldialdeído 25 mM) e o reagente 2 (solução de sulfito de sódio 10 mM + formaldeído 5 mM) são misturados à água do mar antes de o fluxo entrar na espiral de reação (1,0 mm de diâmetro \times 2 m de comprimento), que é mantida a 65°C para acelerar a reação, a qual produz uma substância fluorescente.

A injeção de fluxo é um método dinâmico no qual o equilíbrio não é atingido. A reprodutibilidade é obtida repetindo-se as mesmas condições em cada análise.

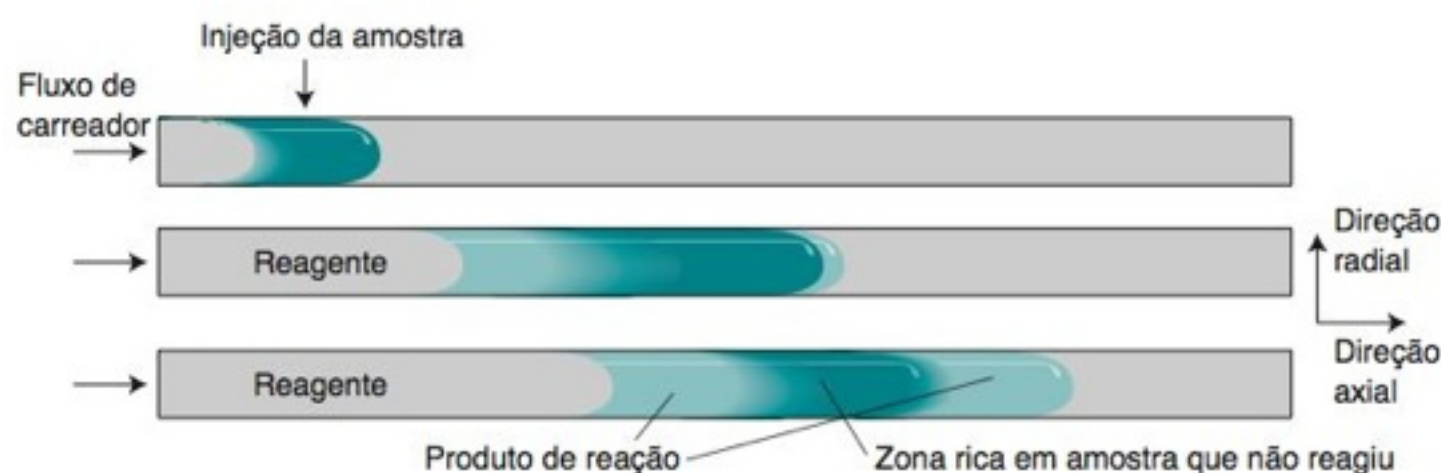


FIGURA 18-11 Dispersão e reação de uma amostra à medida que caminha após injeção no fluxo carreador. [Adaptado do tutorial de J. Ruzicka, *Flow Injection Analysis*, 4th ed., 2009, www.flowinjection.com.]

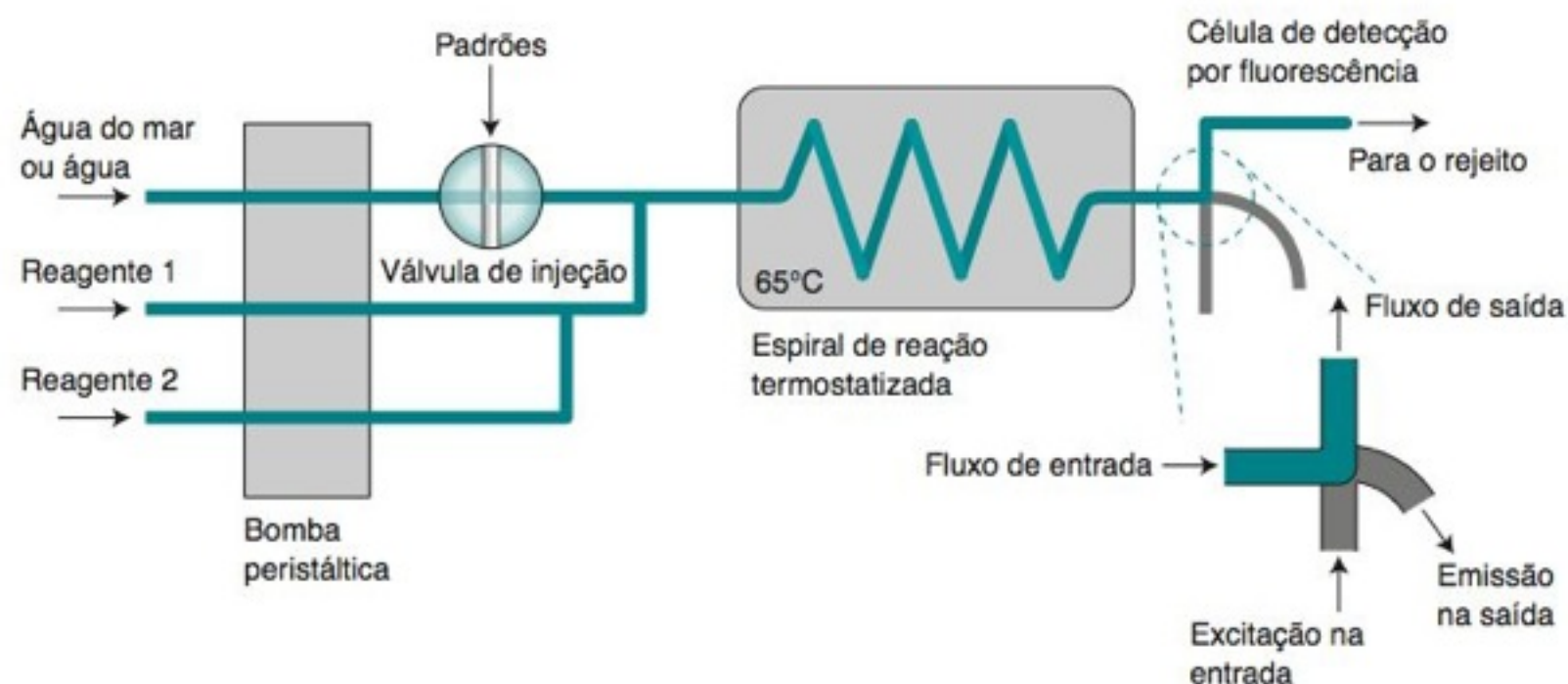


FIGURA 18-12 Análise por injeção de fluxo com duas linhas de reagentes para análise contínua de concentrações nanomolares de NH_3 em água do mar. [Adaptado de N. Amornthammarong e J.-Z. Zhang, "Shipboard Fluorometric Flow Analyzer for High-Resolution Underway Measurement of Ammonium in Seawater", *Anal. Chem.* **2008**, 80, 1019.]

Os termos "espiral de mistura" e "espiral de reação" são usados indistintamente.

No detector, a solução é irradiada com luz ultravioleta (365 nm) proveniente de uma fibra óptica. A fluorescência em 423 nm é coletada por uma segunda fibra óptica em ângulo reto com o feixe de excitação. A calibração na Figura 18-13 é conduzida periodicamente substituindo a água do mar por volumes de 0,958 mL de soluções-padrão de NH_4Cl através da válvula de injeção. O desvio-padrão das injeções repetidas foi de 2,2% para NH_4Cl 200 nM e 6,7% para NH_4Cl 1,0 nM.

O tempo de análise na Figura 18-13 é anormalmente longo. Soluções de padrões de grandes volumes, que passam sob vazão baixa para aumentar a sensibilidade e reduzir o consumo de reagente, foram medidas em uma velocidade de 8 soluções por hora. Por outro lado, a determinação contínua da água do mar produz 3.600 leituras por hora. A injeção de fluxo mede normalmente 100 amostras por hora.

Injeção Sequencial^{11,17}

A **injeção sequencial** se distingue da injeção de fluxo pela *programação de fluxo* e pela *inversão de fluxo*, comandados por um sistema computacional. O fluxo *não é contínuo*. Comparada à injeção de fluxo, a injeção sequencial consome menos reagentes e gera menos resíduos. A injeção sequencial foi miniaturizada de tal modo que ela também é chamada de "laboratório em uma válvula". A miniaturização e a descontinuidade do fluxo reduzem

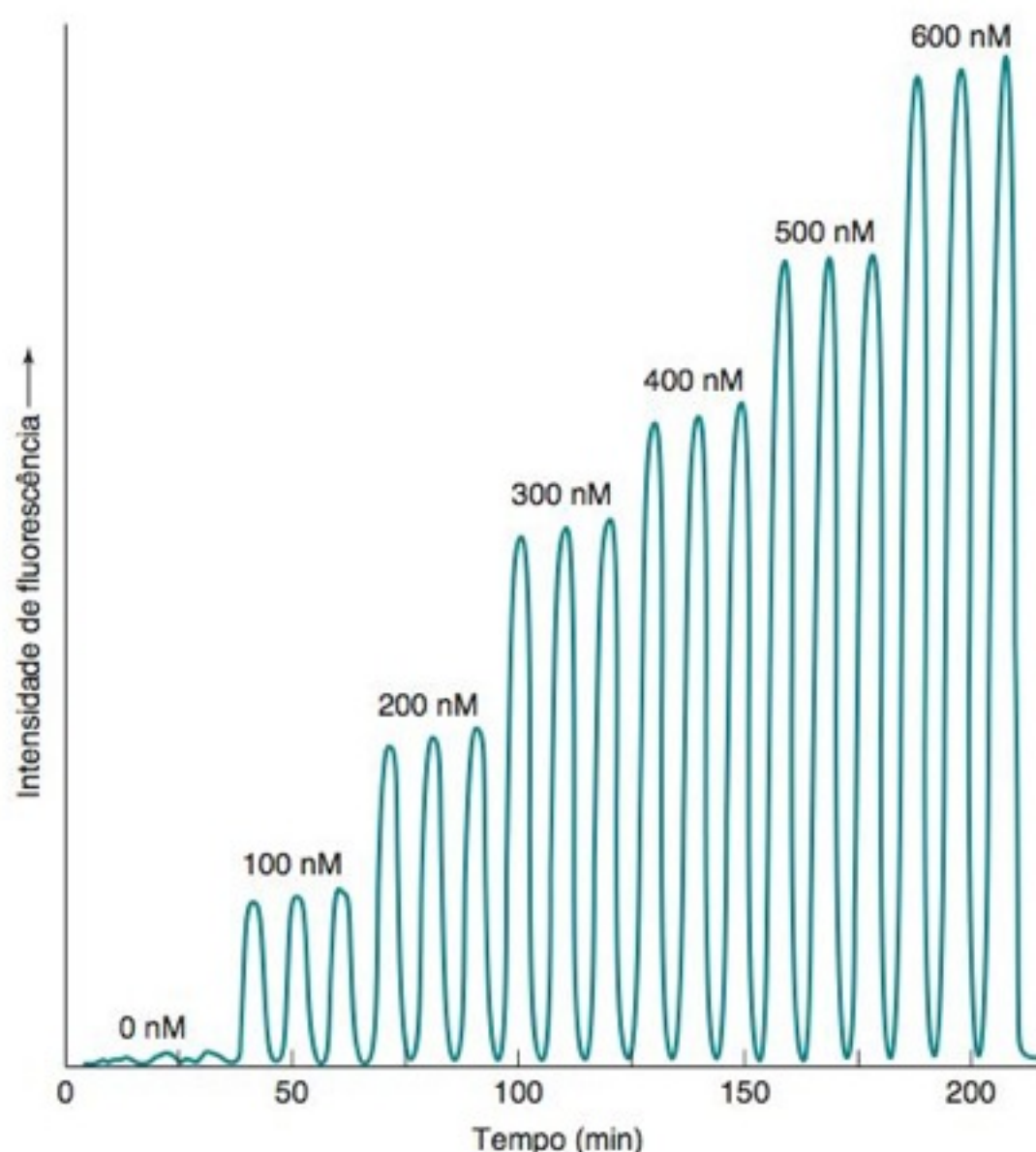


FIGURA 18-13 Resposta de injeções repetidas de padrões de NH_4Cl . [De N. Amornthammarong e J.-Z. Zhang, "Shipboard Fluorometric Flow Analyzer for High-Resolution Underway Measurement of Ammonium in Seawater", *Anal. Chem.* **2008**, 80, 1019.]

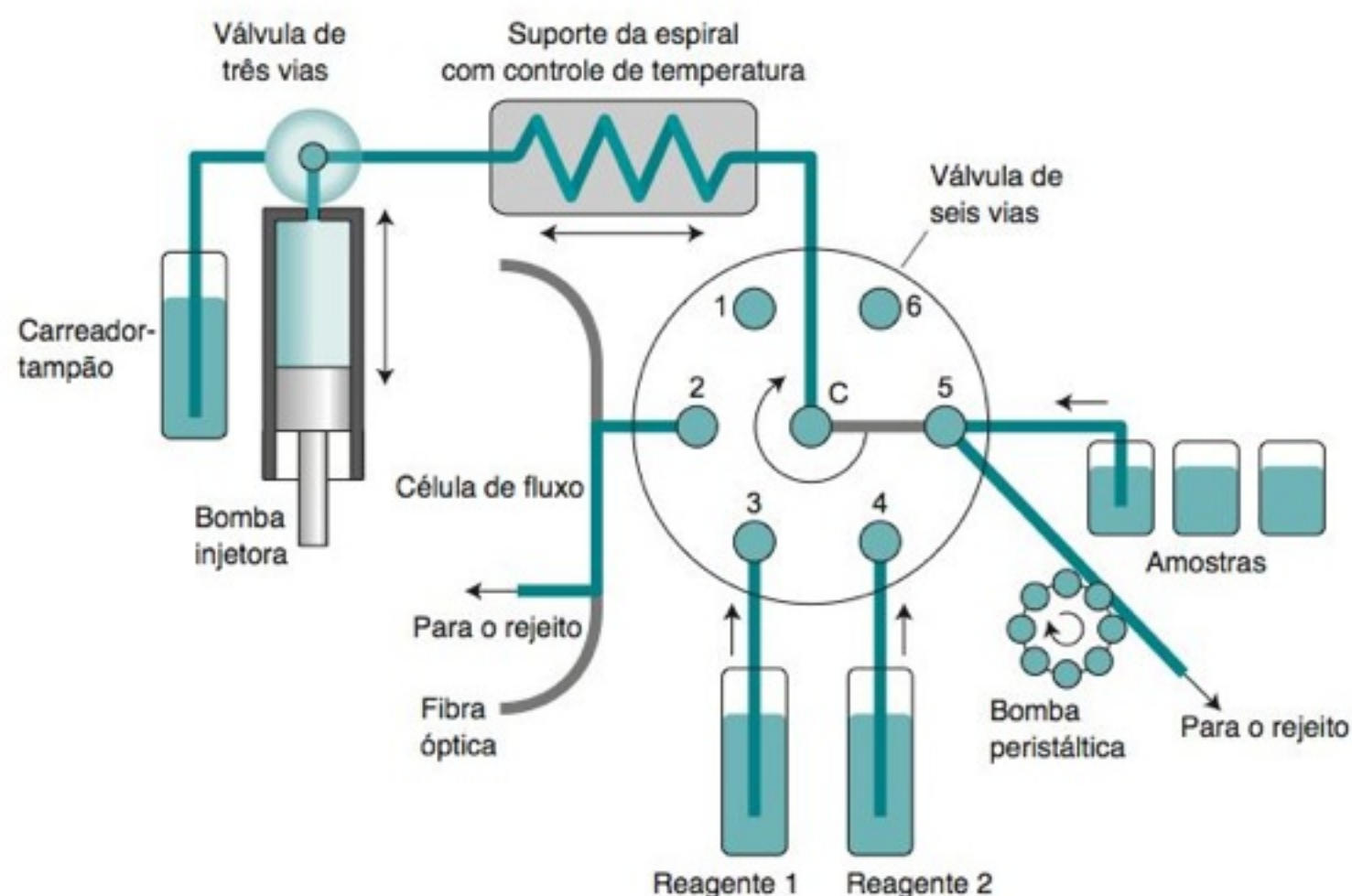


FIGURA 18-14 Diagrama esquemático de um equipamento de injeção sequencial. A rotação da válvula pode conectar a porta central C a qualquer uma das saídas de 1 até 6. [Adaptado do tutorial de J. Ruzicka, *Flow Injection Analysis*, 4th ed., 2009, www.flowinjection.com.]

o consumo de reagentes caros, como enzimas e antibióticos nos ensaios bioquímicos. A injeção sequencial é empregada no monitoramento contínuo de processos ambientais e industriais, mesmo em localizações remotas.

A característica marcante do equipamento de injeção sequencial da Figura 18-14 é a válvula de seis vias. Neste exemplo, as portas 2, 3, 4 e 5 são empregadas. A figura mostra uma conexão entre a porta 5 e a porta central C. As amostras líquidas são levadas para a porta 5 por uma bomba peristáltica auxiliar. A rotação da válvula, por controle computacional, pode conectar quaisquer das outras portas a C. No lado esquerdo da Figura 18-14 encontra-se uma bomba injetora motorizada, que, sob controle de um computador, desloca volumes precisos de líquido para frente ou para trás. A válvula no topo da bomba injetora pode conectar a seringa a um reservatório de um tampão carreador ou à bobina de retenção.

A Figura 18-15 mostra como uma reação entre a amostra e um reagente pode ser conduzida. A amostra da porta 5 da Figura 18-14 é inicialmente introduzida na bobina de retenção. Em seguida, a válvula de seis vias é movida para introduzir o reagente 1 da porta 3 na bobina de retenção. O fluxo é então interrompido para permitir que a amostra e o reagente se misturem e reajam dentro da bobina de retenção. Após um tempo predeterminado, o fluxo é invertido e o líquido é enviado pela porta 2 através da célula de fluxo, onde a absorbância é monitorada em um comprimento de onda selecionado. Os volumes de cada reagente e o tempo na espiral de mistura são controlados por computador. Na Figura 18-14, dois reagentes diferentes podem ser misturados à amostra. Uma variante poderosa desse procedimento é parar o fluxo quando a zona do produto atinge o detector, e medir a mudança de absorvân-

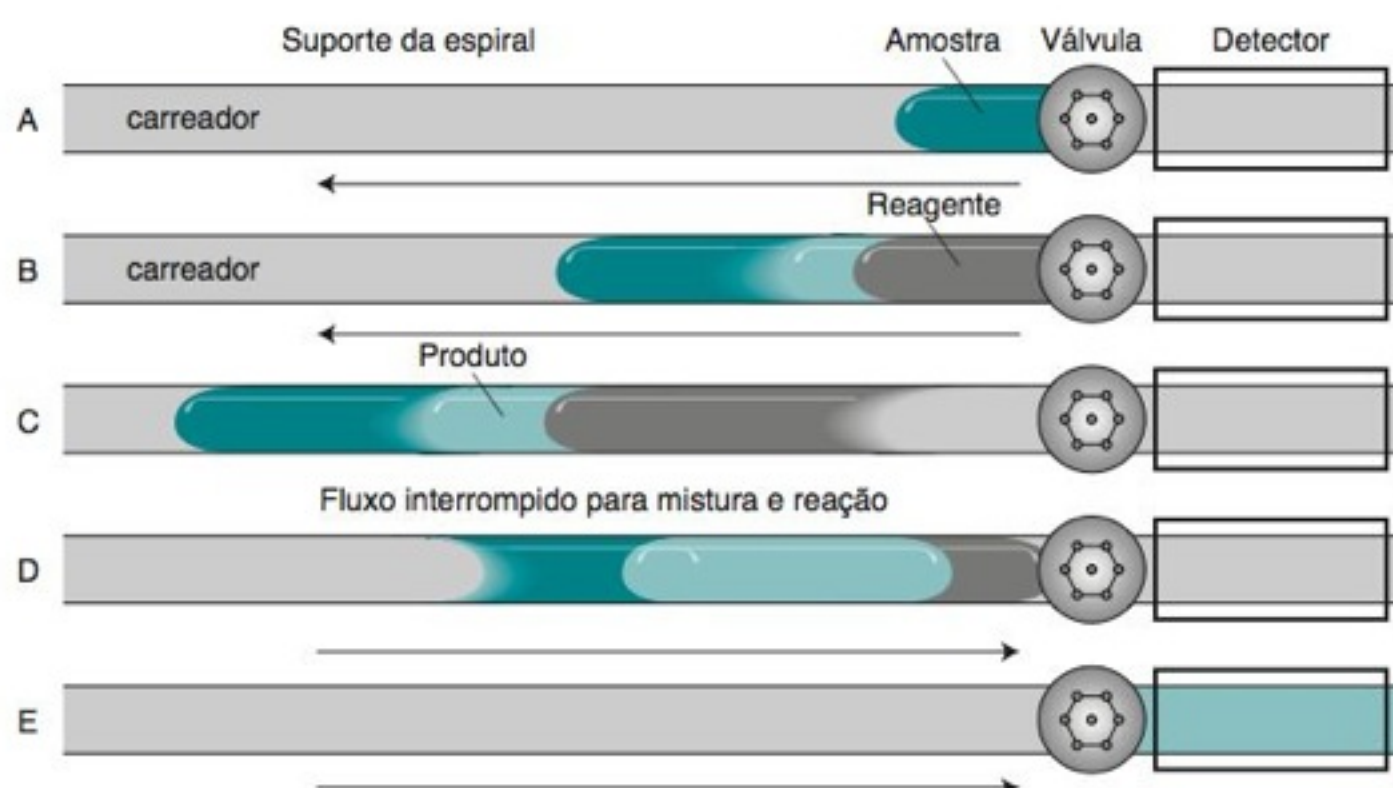
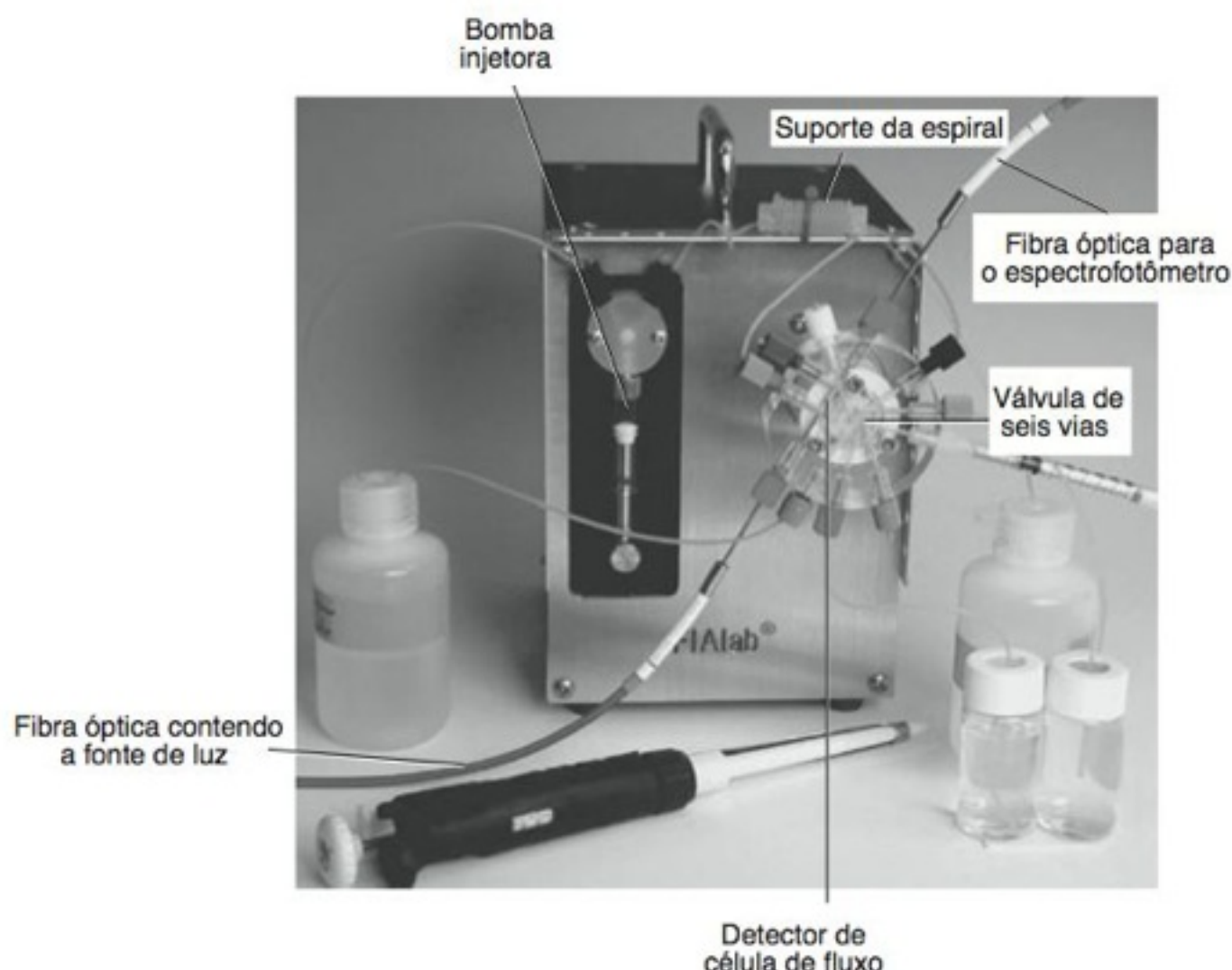


FIGURA 18-15 Misturação e reação de uma amostra com um reagente em uma bobina de retenção em uma injeção sequencial. Após introduzir a amostra (A) e o reagente (B), o fluxo é interrompido (C) para permitir a formação do produto. O fluxo é então invertido (D) para que o produto passe pelo detector (E). [Adaptado do tutorial de J. Ruzicka, *Flow Injection Analysis*, 4th ed., 2009, www.flowinjection.com.]

FIGURA 18-16 Equipamento de injeção sequencial com detecção espectrofotométrica. A característica marcante desse equipamento é a válvula de seis vias, de modo que a injeção sequencial é às vezes chamada "laboratório em uma válvula". [Do tutorial de J. Ruzicka, *Flow Injection Analysis*, 4th ed., 2009, www.flowinjection.com.]



cia contra o tempo à medida que mais produto é formado no detector. A Figura 18-16 mostra o equipamento de injeção sequencial, que pode ser menor do que um computador portátil. A Figura 19-23 mostra outro exemplo de injeção sequencial.

18-5 Testes Imunológicos e Aptâmeros

Rosalyn Yalow recebeu o Prêmio Nobel de Medicina de 1977 por ter desenvolvido, durante os anos 1950, as técnicas de imunoensaios usando proteínas marcadas com o isótopo radioativo ^{131}I , que permitia a identificação do processo.¹⁸ Yalow, uma física, trabalhou com Solomon Berson, um médico, neste esforço pioneiro.

Uma aplicação importante do fenômeno de fluorescência é em **testes imunológicos**, ou **imunoensaios**, que empregam anticorpos para detectar o analito. Um *anticorpo* é uma proteína produzida pelo sistema imunológico de um ser vivo em resposta a uma molécula estranha ao organismo, chamada de *antígeno*. O anticorpo reconhece o antígeno que estimulou a síntese do anticorpo. A constante de formação do complexo anticorpo-antígeno é muito grande, enquanto a ligação do anticorpo com outras moléculas é fraca.

A Figura 18-17 ilustra o princípio de um *teste de enzima-ligada-a-imunoabsorvente*, abreviado ELISA (da sigla inglesa de *enzyme-linked immunosorbent assay*) na literatura bioquímica. O anticorpo 1, específico para o analito de interesse (o antígeno), está ligado a um suporte polimérico. Nas etapas 1 e 2, o analito é incubado com o polímero ligado ao anticorpo para formar um complexo. A fração de sítios do anticorpo que se ligam ao analito é proporcional à concentração de analito na amostra desconhecida. A superfície do polímero é então lavada para remover as substâncias que não aderiram à sua superfície. Nas etapas 3 e 4, o complexo anticorpo-antígeno é tratado com o anticorpo 2, que reconhece uma região

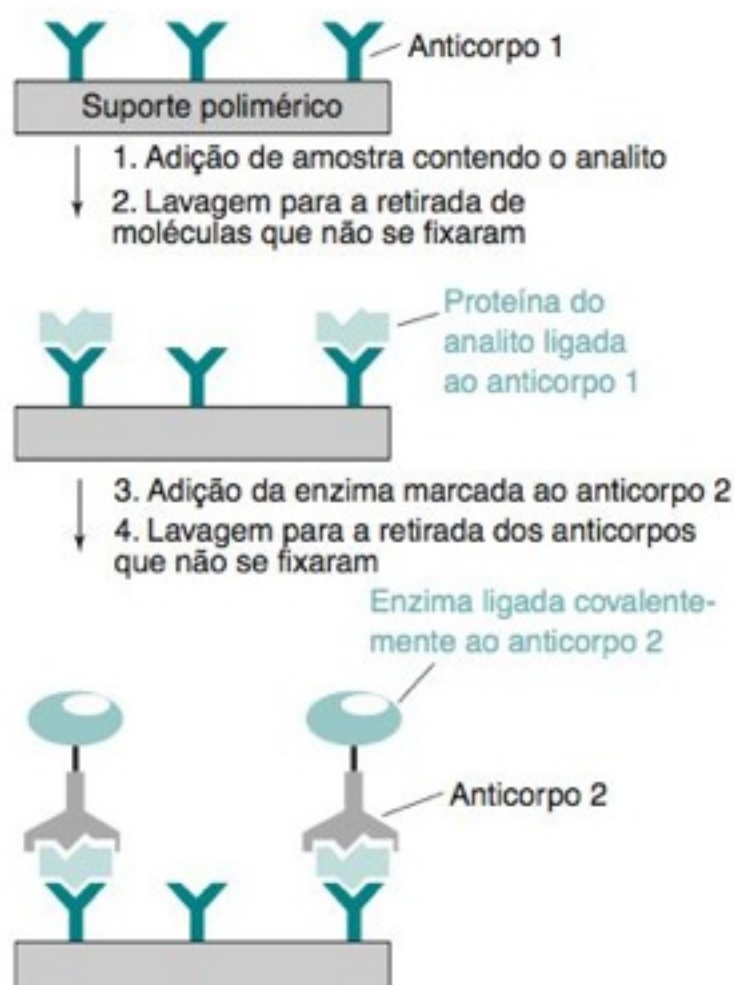


FIGURA 18-17 Teste de enzima-ligada-a-imunoabsorvente. O anticorpo 1, específico para o analito de interesse, está ligado a um suporte polimérico, que entra em contato com a amostra desconhecida. Após a lavagem para a retirada de todo o excesso, ou seja, das moléculas que não se fixaram, o analito permanece ligado ao anticorpo 1. O analito ligado é então tratado com o anticorpo 2, que reconhece um sítio diferente no analito no qual uma enzima é covalentemente ligada. Após a lavagem para a retirada de qualquer material não ligado, cada molécula de analito é acoplada a uma enzima que será então usada como descrito na Figura 18-18.



FIGURA 18-18 A enzima ligada ao anticorpo 2 pode catalisar reações que formam produtos coloridos ou fluorescentes. Cada molécula de analito que se liga, durante o teste imunológico, produz várias moléculas de produto colorido ou fluorescente, que são facilmente identificáveis.

diferente no analito. O anticorpo 2 foi preparado especialmente para o teste imunológico pela ligação covalente de uma enzima que será usada mais tarde no processo. De novo, o excesso de substâncias que não aderiram à superfície é removido por lavagem.

A enzima ligada ao anticorpo 2 é vital para a análise quantitativa. A Figura 18-18 mostra duas maneiras diferentes de utilizarmos a enzima. A enzima pode transformar um reagente incolor em um produto colorido. Como uma molécula de enzima catalisa a mesma reação diversas vezes, são produzidas várias moléculas do produto colorido para cada molécula de analito. Dessa forma, uma enzima *amplifica* o sinal na análise química. Quanto maior for a concentração do analito na amostra desconhecida original, mais enzima estará ligada e maior será a extensão da reação catalisada pela enzima. Em uma outra maneira, a enzima converte um reagente não fluorescente em um produto fluorescente. Os testes imunoenzimáticos colorimétricos e fluorométricos são sensíveis a concentrações menores que um nanograma de analito. Os testes de gravidez atuais baseiam-se na determinação de uma proteína placentária presente na urina.

Testes Imunológicos em Análises Ambientais

Kits comerciais de testes imunológicos estão disponíveis para o rastreamento e a análise de pesticidas, de produtos químicos industriais, de explosivos e de toxinas microbianas, presentes em concentrações entre partes por trilhão e partes por milhão em lençóis d'água, no solo e em alimentos.¹⁹ Uma vantagem do rastreamento feito em campo é que regiões não contaminadas, e que não precisam de tanta atenção, podem ser localizadas prontamente. Um teste imunológico pode ser 20 a 40 vezes mais barato que uma análise cromatográfica e pode ser completado em campo em 0,3-3 h, usando amostras de 1 mL. As análises cromatográficas geralmente têm que ser feitas em um laboratório especializado e podem demorar vários dias, pois o analito deve ser primeiro extraído ou concentrado a partir de amostras na ordem do litro para obtermos uma concentração suficiente para as análises.

Testes Imunológicos Utilizando Fluorescência Resolvida no Tempo²⁰

A sensibilidade dos testes imunológicos fluorescentes pode ser aumentada de um fator de 100 (para detectarmos 10^{-13} M de analito) por meio de medidas de luminescência resolvidas no tempo utilizando-se o íon lantanídeo Eu^{3+} . Os cromóforos orgânicos, como a fluoresceína, são afetados por uma fluorescência de fundo, na faixa de 350-600 nm, proveniente do solvente, dos solutos e das partículas. Esta fluorescência de fundo decai a um nível desprezível 100 μs após a excitação. Entretanto, a luminescência em uma faixa estreita, em torno de 615 nm, proveniente do Eu^{3+} tem uma vida média muito maior, decaindo para o valor $1/e$ ($\approx 37\%$) de sua intensidade inicial em aproximadamente 700 μs . Em um experimento de fluorescência resolvida no tempo (Figura 18-19), a luminescência é medida entre 200 e 600 μs após um curto pulso de *laser* em 340 nm. O pulso seguinte é disparado 1 000 μs após o anterior e o ciclo é repetido cerca de 1 000 vezes por segundo. Ao rejeitarmos as emissões até 200 μs após o pulso de excitação eliminamos a maior parte da fluorescência de fundo.

A Figura 18-20 mostra como o Eu^{3+} pode ser incorporado a um teste imunológico. Um grupo quelante, que se liga a íons lantanídeos, é ligado ao anticorpo 2 como vemos

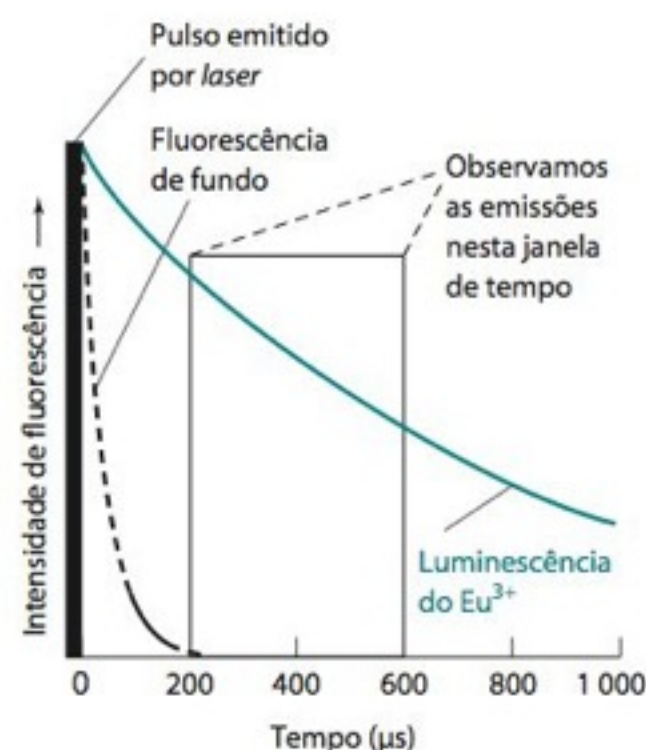


FIGURA 18-19 Intensidade de emissão em um experimento de fluorescência resolvido no tempo.

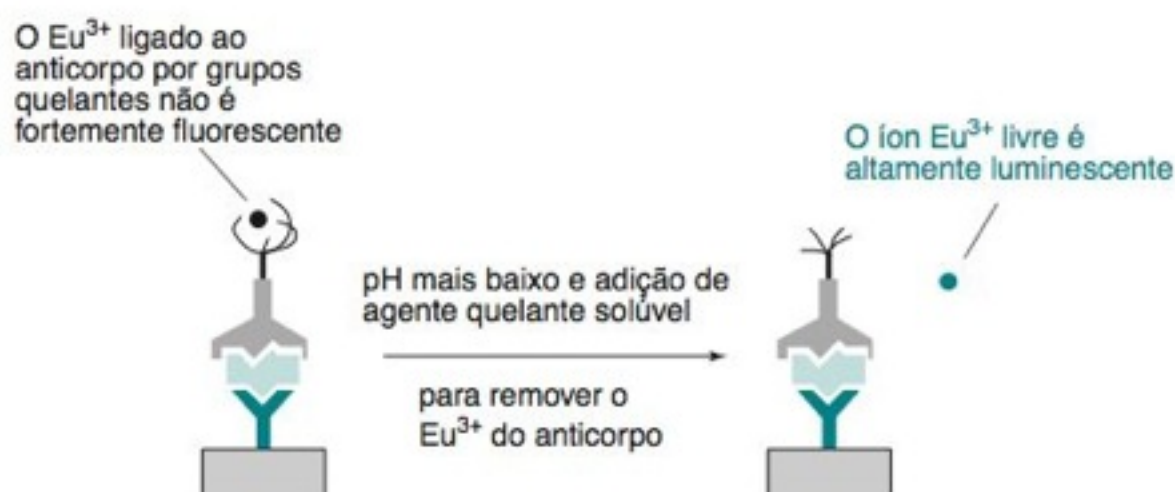
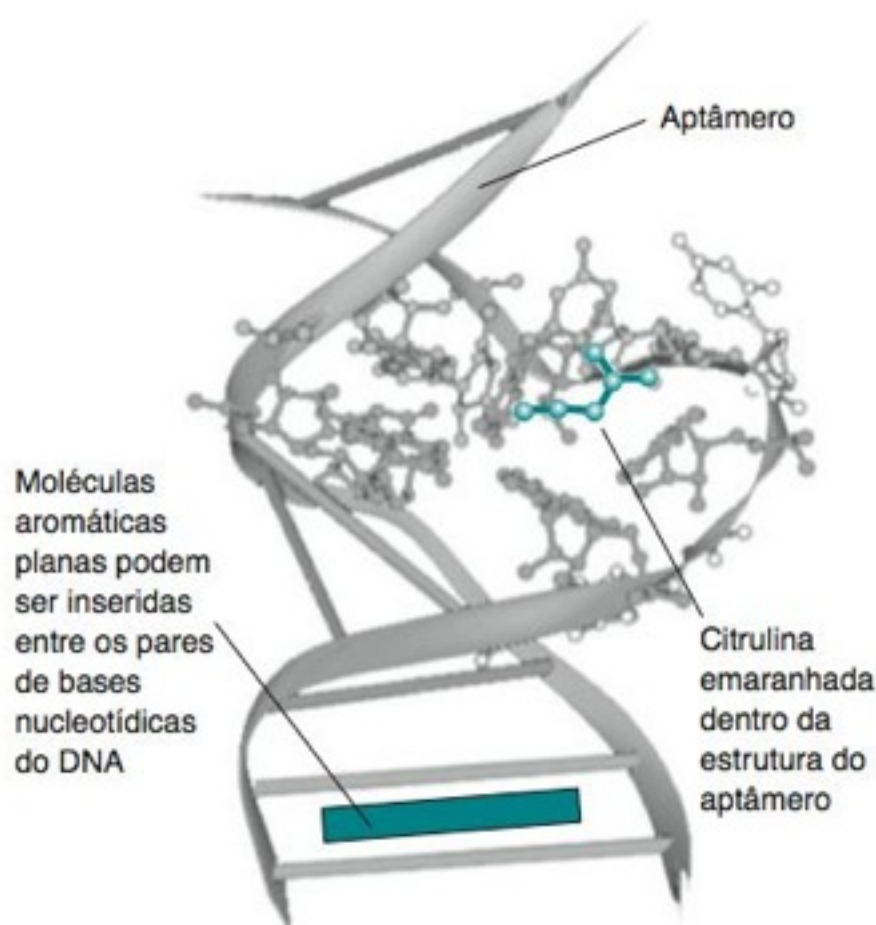
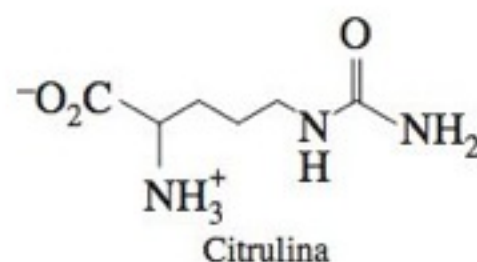


FIGURA 18-20 O anticorpo 2 presente no teste enzima-ligada-a-imunoabsorvente da Figura 18-17 pode ser marcado com um íon Eu^{3+} , que não é fortemente luminescente quando está imobilizado no anticorpo. Para completarmos a análise, o pH da solução é diminuído, de modo a liberar o íon Eu^{3+} , que é então fortemente luminescente.

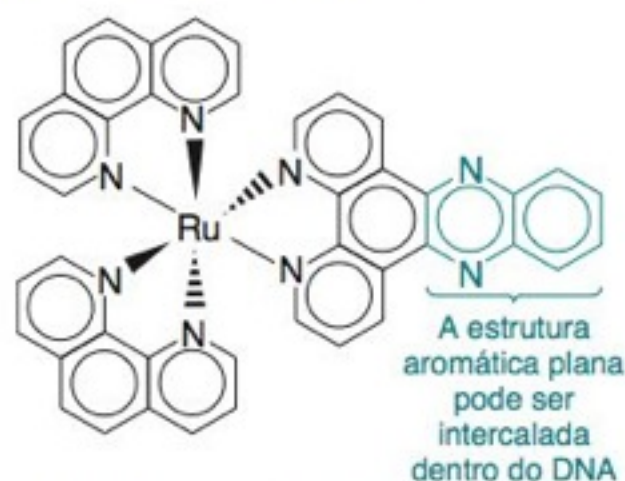
FIGURA 18-21 Aptâmero que se liga de maneira específica à citrulina na dobradura de um pequeno pedaço de RNA. As linhas retas compridas representam as ligações de hidrogênio entre bases nucleotídicas. A forma desta estrutura tridimensional foi determinada por ressonância magnética nuclear. [De M. Famulok, G. Mayer e M. Blind, "Nucleic Acid Aptamers — From Selection in Vitro to Applications in Vivo", *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 591.]



na Figura 18-17. Enquanto ligado ao anticorpo, o íon Eu^{3+} apresenta uma luminescência fraca. Após completar todas as etapas da Figura 18-17, o pH da solução é diminuído na presença de um quelante solúvel que extrai o Eu^{3+} para a solução. Então, uma forte luminescência, a partir do íon metálico solúvel, é facilmente detectada pela técnica de medida de fluorescência resolvida no tempo.

Aptâmeros: "Anticorpos" de Ácidos Nucleicos Sintéticos

Ao contrário dos anticorpos, que são proteínas frágeis normalmente armazenadas sob refrigeração, os aptâmeros são moléculas orgânicas estáveis, capazes de existirem durante um longo período à temperatura ambiente. Os aptâmeros têm um enorme potencial como sensores químicos altamente específicos.



"Interruptor molecular de luz"

Aptâmeros são pedaços de DNA (ácido desoxirribonucleico) ou RNA (ácido ribonucleico) de um tamanho de ~15-40 bases que podem se ligar forte e seletivamente a uma molécula específica²¹ ou à superfície de um tipo específico de célula viva.²² Um aptâmero, com atividade específica em relação a uma determinada molécula-alvo, é escolhido a partir de uma matriz que contenha sequências aleatórias de DNA ou RNA, por meio de sucessivos ciclos de ligação com o alvo, seguidos da remoção do material não ligado e, finalmente, replicando o ácido nucleico ligado à estrutura. Uma vez conhecida a sequência de ácidos nucleicos em um aptâmero para um alvo específico, este aptâmero pode ser sintetizado em grandes quantidades. Um aptâmero pode ser considerado como um "anticorpo" sintético, feito sob medida para uma determinada finalidade. Aptâmeros podem se ligar a pequenas regiões de macromoléculas, tais como proteínas, ou mesmo envolver completamente uma molécula pequena, como vemos na Figura 18-21.

A Figura 18-21 também mostra que moléculas aromáticas planas podem ser inseridas dentro do plano formado pelas ligações de hidrogênio dos pares de bases nucleotídicas do DNA. Dizemos que esta molécula plana está *intercalada* entre os pares de bases. Uma das muitas aplicações analíticas de aptâmeros emprega um "interruptor molecular de luz" intercalado no aptâmero.

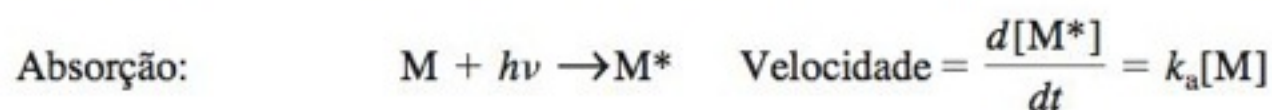
O complexo de rutênio mostrado na margem é levemente luminescente em soluções aquosas, mas é fortemente luminescente quando intercalado no DNA. Para detectar a imunoglobulina E (IgE) é selecionado um aptâmero que se liga à IgE. O complexo de rutênio adicionado ao aptâmero é altamente luminescente. Quando o IgE é adicionado ao aptâmero intercalado, o aptâmero se liga à IgE e o complexo de rutênio é expelido. Cada molécula "interruptora de luz" que é expelida perde muito de sua luminescência. A diminuição da luminescência é proporcional à concentração de IgE na faixa de concentração de 0,1 a 1 nM.²³

18-6 Sensores Baseados no Desaparecimento da Luminescência

Quando uma molécula absorve um fóton, ela é promovida a um estado excitado, a partir do qual ela pode perder a energia absorvida sob a forma de calor ou emitir um fóton de menor energia (Figura 17-15). O Boxe 18-1 descreve como a luz absorvida pode ser convertida em eletricidade. Nesta seção, veremos como moléculas excitadas podem ser usadas como sensores químicos (Figura 18-22).

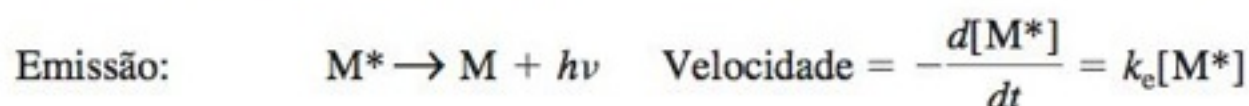
Supressão da Luminescência

Suponha que a molécula M absorva luz e é promovida para o estado excitado M*:

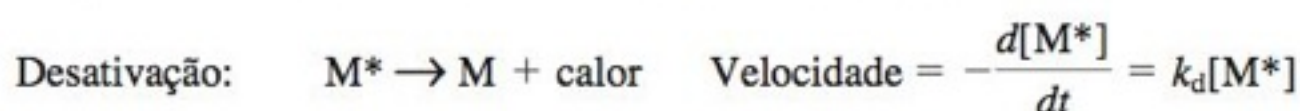


A velocidade com que M* é produzido, $d[M^*]/dt$, é proporcional à concentração de M. A constante de velocidade, k_a , depende da intensidade de iluminação e da absorvidade de M. Quanto mais intensa a luz e mais eficientemente ela for absorvida, mais rapidamente será produzida a espécie M*.

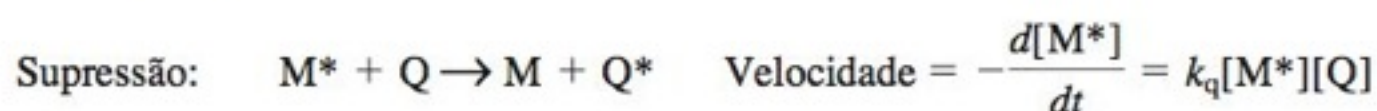
Após a absorção, M* pode emitir um fóton e retornar ao estado fundamental:



A velocidade com que M* desaparece é proporcional à concentração de M*. Por outro lado, a molécula excitada pode também perder energia sob a forma de calor:



Ainda há outra possibilidade, em que a molécula excitada pode transferir energia para uma outra molécula, chamada *supressor* (Q), fazendo com que o supressor alcance um estado excitado (Q*):



O supressor excitado pode perder sua energia por meio de vários processos.

Sob iluminação constante, o sistema logo alcança um estado estacionário, em que as concentrações de M* e M permanecem constantes. No estado estacionário, a velocidade de aparecimento de M* é igual à velocidade de desaparecimento de M*. A velocidade de aparecimento é

$$\text{Velocidade de aparecimento de } M^* = \frac{d[M^*]}{dt} = k_a[M]$$

A velocidade de desaparecimento é a soma das velocidades de emissão, de desativação e de supressão:

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } M^* = k_e[M^*] + k_d[M^*] + k_q[M^*][Q]$$

Igualando as velocidades de aparecimento e de desaparecimento, temos

$$k_a[M] = k_e[M^*] + k_d[M^*] + k_q[M^*][Q] \quad (18-22)$$

O **rendimento quântico** de um processo fotoquímico é a fração de fótons absorvidos que produz um resultado desejado. Se o processo ocorre toda vez que um fóton é absorvido, então o rendimento quântico é unitário. O rendimento quântico é um número que varia entre 0 e 1.

O rendimento quântico para a emissão de M* é a velocidade de emissão dividida pela velocidade de absorção. Na ausência de supressor, definimos esse rendimento quântico, Φ_0 , como:

$$\Phi_0 = \frac{\text{fótons emitidos por segundo}}{\text{fótons absorvidos por segundo}} = \frac{\text{velocidade de emissão}}{\text{velocidade de absorção}} = \frac{k_e[M^*]}{k_a[M]}$$

Substituindo o valor de $k_a[M]$ pela expressão dada na Equação 18-22 e fazendo com que $[Q] = 0$, obtemos uma expressão para o rendimento quântico da emissão no estado estacionário:

$$\Phi_0 = \frac{k_e[M^*]}{k_e[M^*] + k_d[M^*] + k_q[M^*][0]} = \frac{k_e}{k_e + k_d} \quad (18-23)$$



FIGURA 18-22 O sensor de fibra óptica mede a concentração de O₂ pela sua capacidade de extinção da luminescência do Ru(II) presente em uma das pontas da fibra. Um diodo emissor de luz na região do azul é o responsável pela energia de excitação. [Cortesia de Ocean Optics, Dunedin, FL.]

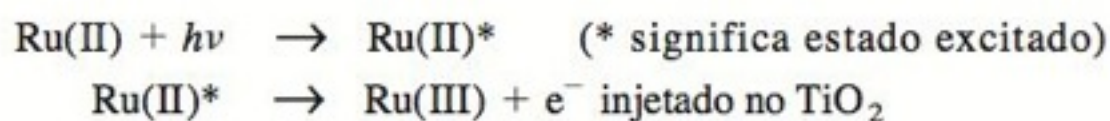
Supressão é o processo pelo qual a emissão de uma molécula excitada é diminuída devido à transferência de energia para uma outra molécula (o supressor).

Os desertos da Terra recebem 250-300 W/m² de energia radiante proveniente do sol. Se a energia solar pudesse ser usada com 10% de eficiência, 5% da luz solar que cai nos desertos proporcionaria toda a energia que foi usada no mundo inteiro durante o ano de 2007. A célula solar²⁴ descrita neste box tem uma eficiência de conversão próxima a 7%.

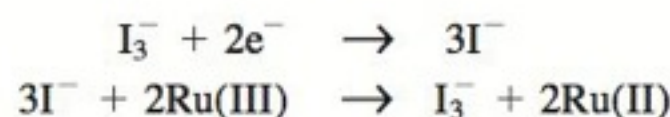
A luz solar entra na célula (vista na figura a seguir), a partir da esquerda, por um eletrodo transparente feito de óxido de estanho dopado com flúor. O eletrodo é revestido com partículas de TiO₂ do tamanho da ordem de nanômetros, formando uma camada de 10 µm de espessura, e cada partícula encontra-se recoberta por um *fotossensibilizador*. O fotossensibilizador é um complexo de Ru(II) que absorve uma grande fração da luz visível. Uma camada deste fotossensibilizador recobrindo um eletrodo plano é tão fina que ela absorve apenas 1% da luz incidente. Entretanto, as nanopartículas de TiO₂ têm uma área superficial tão grande, que existe fotossensibilizadores em quantidade suficiente para absorver 99% da luz que incide na célula.

Quando o fotossensibilizador de Ru(II) absorve luz, ele é promovido a um estado excitado, a partir do qual consegue injetar um elétron dentro da *banda de condução* do semicondutor de TiO₂, em ~50 fs. Em vez de retornarem do TiO₂ para o Ru(III), a maioria dos elétrons circula através de um circuito externo (onde podem realizar um trabalho útil) em direção ao eletrodo de Pt, do lado direito da célula. Na superfície da Pt, o

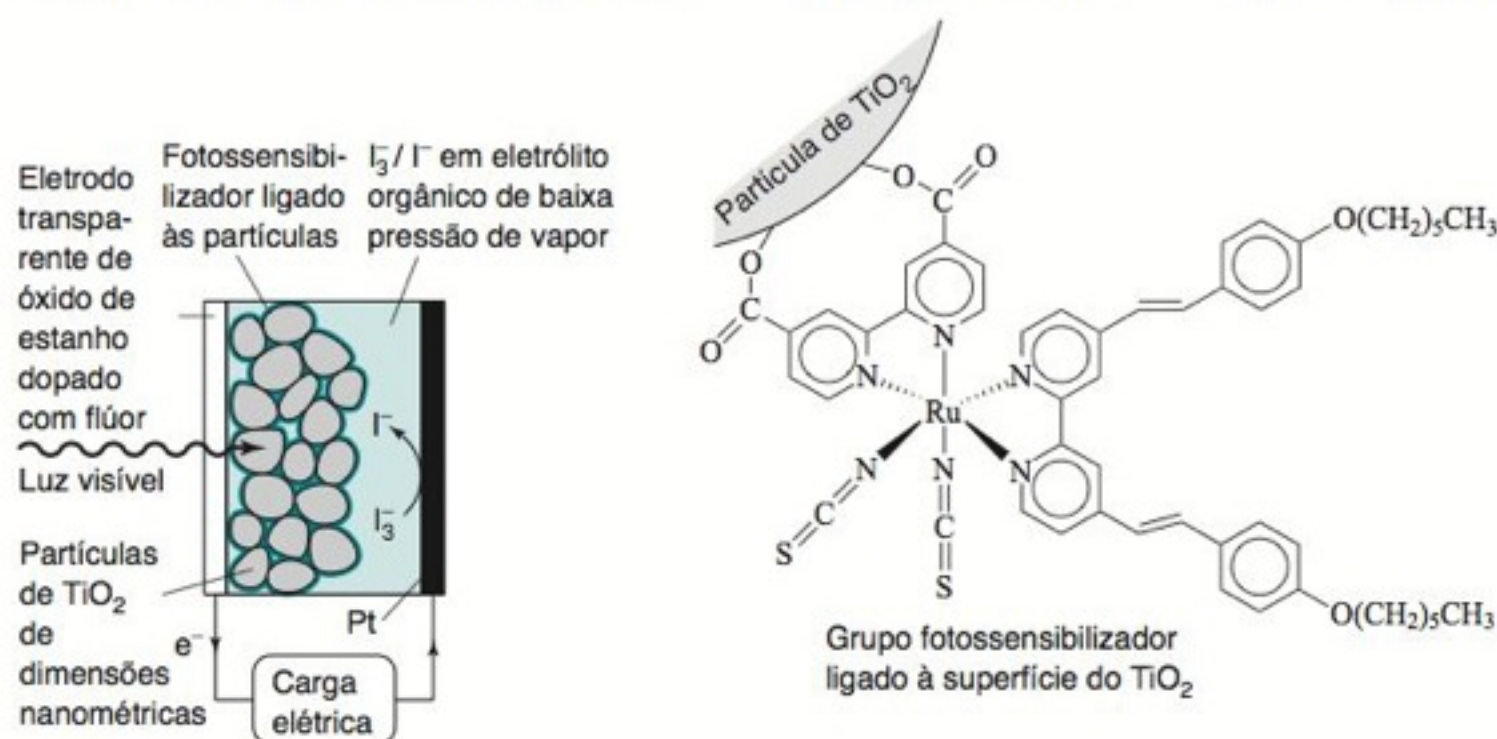
em solução é reduzido a I⁻. O ciclo se completa quando o I⁻ reduz o íon Ru(III) de volta a Ru(II):



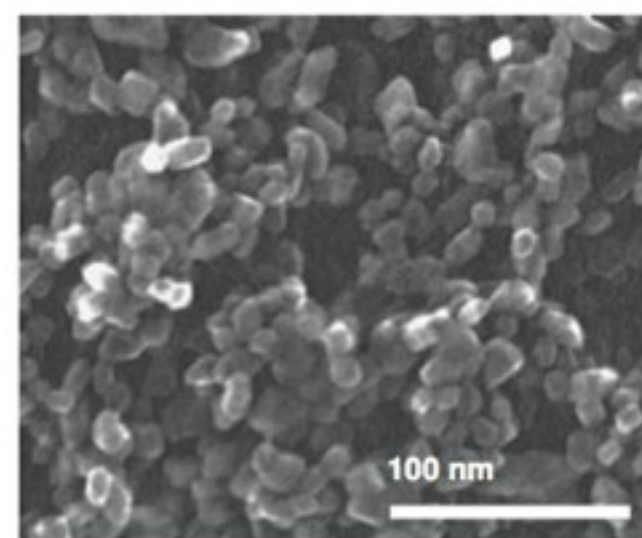
Os elétrons circulam pelo circuito a partir do eletrodo de óxido de estanho para a PT no eletrodo de Pt:



O gráfico a seguir mostra a eficiência com que os fótons incidentes no lado esquerdo da célula são convertidos em elétrons no circuito. O fotossensibilizador absorve na maior parte do espectro solar. A célula permanece com 92% de sua eficiência inicial após 1 000 horas de funcionamento a 80°C. As fotocélulas de fotossensibilizador de corante, adaptadas ao uso externo de edifícios, estão comercialmente disponíveis.²⁵ A eficiência de conversão da energia solar em energia elétrica é de 8 a 11%. As células fotovoltaicas feitas de silício são mais eficientes na conversão de luz solar em eletricidade, mas as fotocélulas recobertas com fotossensibilizador de corante à base de TiO₂ têm a possibilidade de gerar eletricidade a um custo mais baixo. Um dos focos das pesquisas atuais é sintetizar corantes que tenham maior absorvidade solar e que evitem a redução do íon I₃⁻ na superfície do TiO₂.²⁶



Características essenciais de uma fotocélula baseada em partículas de TiO₂ com tamanho da ordem de nanômetros, recobertas com um fotossensibilizador.



Microfotografia eletrônica de varredura do TiO₂ nanocristalino sinterizado.*
[De A. Hagfeldt e M. Grätzel, "Molecular Photovoltaics", *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269.]

* A sinterização é um tratamento térmico, a 450°C, que faz com que as partículas pequenas cresçam juntas formando pontes entre elas. (N.T.)

Se [Q] ≠ 0, então o rendimento quântico para a emissão (Φ_Q) é

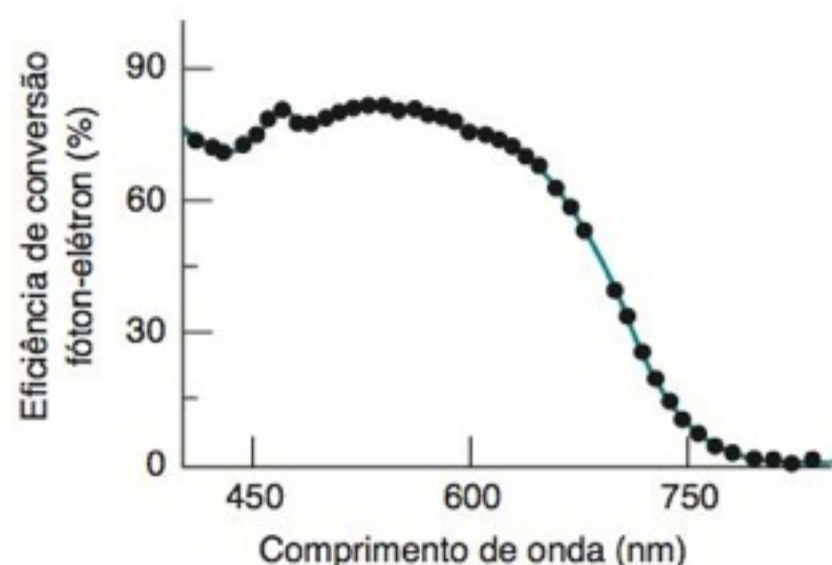
A supressão reduz o rendimento quântico de emissão (Φ_Q < Φ₀).

$$\Phi_Q = \frac{k_e[M^*]}{k_e[M^*] + k_d[M^*] + k_q[M^*][Q]} = \frac{k_e}{k_e + k_d + k_q[Q]} \quad (18-24)$$

Nas experiências de supressão de luminescência, medimos a emissão na ausência e na presença de um supressor. As Equações 18-23 e 18-24 nos indicam que os rendimentos relativos são

Equação de Stern-Volmer:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi_Q} = \frac{k_e + k_d + k_q[Q]}{k_e + k_d} = 1 + \left(\frac{k_q}{k_e + k_d} \right) [Q] \quad (18-25)$$



Espectro fotoativo mostrando a eficiência com que os fótons incidentes sobre a célula solar são convertidos em elétrons no circuito externo. [De P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin e M. Grätzel, "A High Molecular Extinction Coefficient Sensitizer for Stable Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 808.]

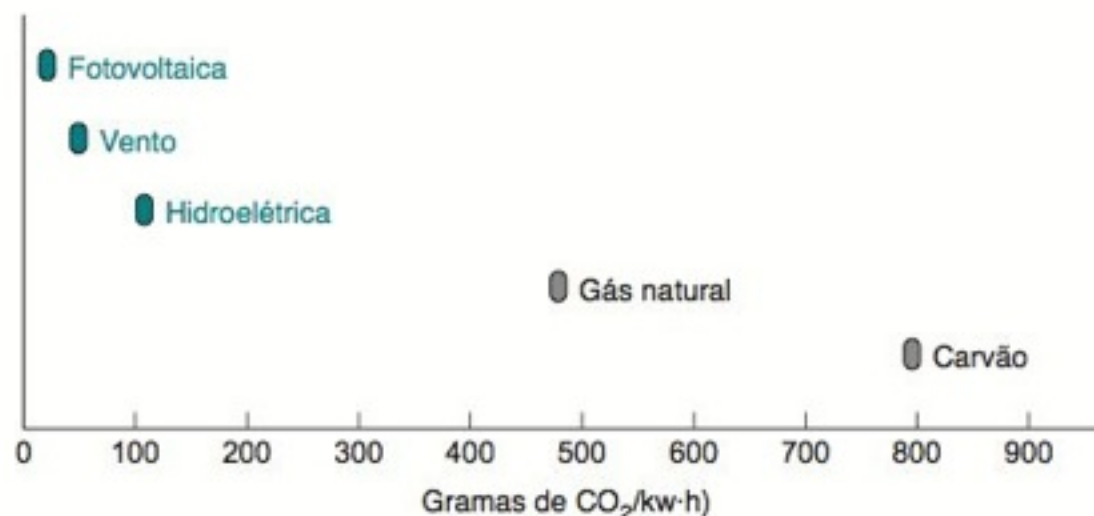
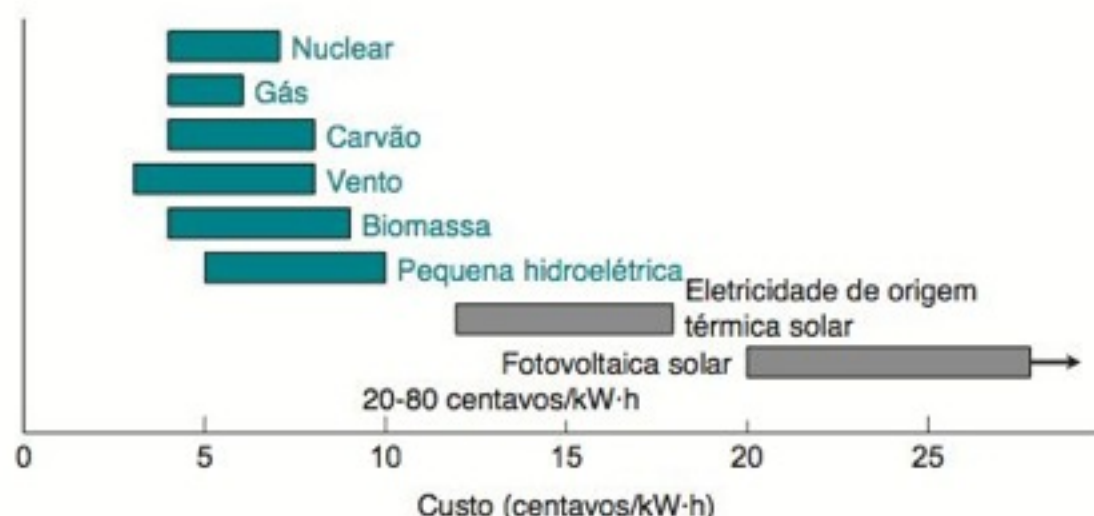
A conversão da energia solar diretamente em eletricidade é algo interessante do ponto de vista tecnológico, mas a conversão da energia solar em um combustível, como o H_2 ou CH_3OH , seria ainda mais interessante. O combustível pode ser utilizado sempre que for necessário, não apenas quando o sol está brilhando. As folhas verdes das plantas usam a luz solar para reduzir o CO_2 a carboidratos, um combustível que é oxidado de volta a CO_2 pelos animais e plantas para fornecer energia.

Os seres humanos estão rapidamente esgotando o suprimento de combustíveis fósseis existentes na Terra (carvão, petróleo e gás natural), que também são matérias-primas para a produção de plásticos, tecidos sintéticos e outros itens essenciais. Enfrentaremos um sério problema de escassez de energia quando não tivermos mais essas matérias-primas. Além disso, a queima de combustíveis fósseis contribui para o aumento do CO_2 atmosférico, o que pode provocar alterações no clima.

Por que temos que queimar matérias-primas que não são renováveis? A resposta simples é que a eletricidade obtida pela queima de combustíveis fósseis é mais barata do que aquela obtida a partir de recursos renováveis. O gráfico de barras mostra o custo estimado da geração de eletricidade no ano 2000. Somente a energia hidroelétrica é mais barata do que a geração a partir de combustíveis fósseis. O gráfico de barras também mostra as emissões estimadas de CO_2 para cada fonte de energia. Os combustíveis fósseis são, de longe, os maiores

geradores de CO_2 . Provavelmente continuaremos a consumir os combustíveis fósseis até um ponto que estes escassos recursos se tornem mais caros do que os custos da energia a partir de recursos renováveis – o que certamente ocorrerá em nossos tempos atuais.

A energia nuclear tem custos atuais comparáveis aos combustíveis fósseis,²⁷ emite muito pouca poluição atmosférica. Entretanto, o medo de acidentes nucleares e a grande produção de rejeitos intratáveis e perigosos levou os Estados Unidos a reduzirem a construção de novas usinas nucleares nas últimas três décadas.



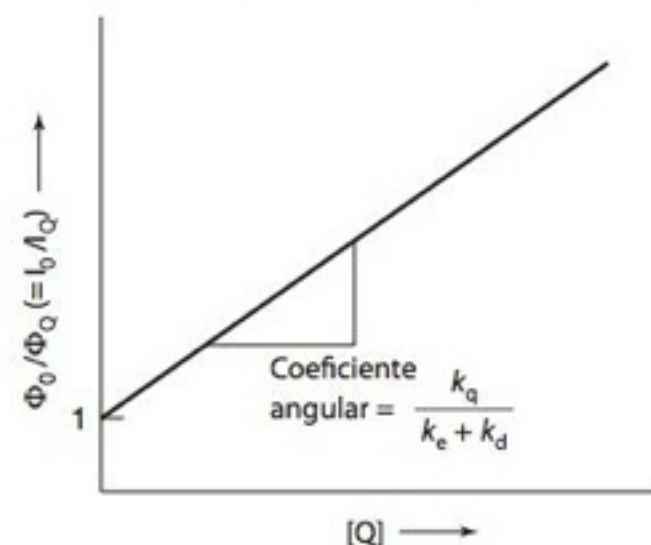
Estimativas de custos estimados e de emissão de CO_2 . A energia elétrica de origem térmica solar se refere à concentração de luz solar por espelhos para produzir vapor a alta temperatura para geração de eletricidade. [As estimativas de custos provêm de L. Glickman, "Energy Efficiency in the Built Environment," *Physics Today*, July 2008, p. 35. As estimativas de emissões de CO_2 provêm de S. Pacca e A. Horvath, "Greenhouse Gas Emissions from Building and Operating Electric Power Plants in the Upper Colorado River Basin", *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 3194.]

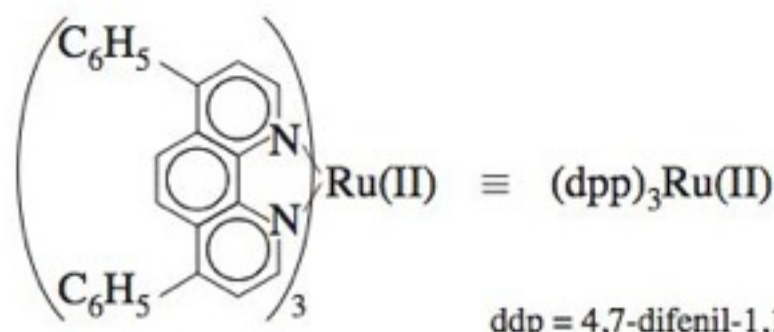
A equação de Stern-Volmer mostra que, se medirmos a emissão relativa (Φ_0/Φ_Q) em função da concentração do supressor e traçarmos o gráfico dessa grandeza contra $[Q]$, devemos obter uma reta. A grandeza Φ_0/Φ_Q , no lado esquerdo da Equação 18-25, é equivalente a I_0/I_Q , onde I_0 é a intensidade de emissão na ausência do supressor e I_Q é a intensidade de emissão na presença do supressor.

Um Sensor Luminescente de O_2 Intracelular

Vamos restringir nossa discussão aos complexos de $Ru(II)$, que absorvem fortemente a luz na região do visível e emitem eficientemente a luz com comprimentos de onda significativamente maiores do que eles absorvem, são estáveis por longos períodos de tempo e possuem um estado excitado de vida relativamente longa, cuja emissão é suprimida pelo O_2 (veja a Prancha 17 do Encarte em Cores).²⁸ Um complexo luminescente de rutênio largamente usado é o $Ru(dpp)_3^{2+} \cdot 2Cl^-$.

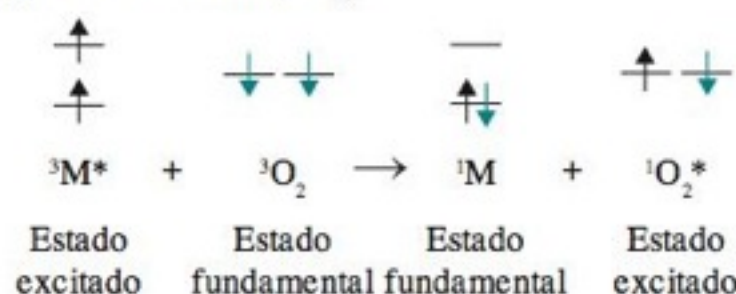
Gráfico da equação de Stern-Volmer:





O O_2 é bom supressor porque o seu estado fundamental possui dois elétrons desemparelhados – é um estado *tripleto* representado por $^3\text{O}_2$. O O_2 possui um estado *singlete* de baixa energia, onde não existe nenhum elétron desemparelhado. A Figura 17-15 mostrou que o estado excitado de menor energia de várias moléculas é um tripleto. Esse estado excitado tripleto $^3\text{M}^*$ pode transferir energia para o $^3\text{O}_2$ produzindo uma molécula com estado fundamental singlete e excitada, $^1\text{O}_2^*$.

O estado fundamental do Ru(II) é um singlete e o estado excitado de menor energia é um tripleto. Quando o Ru(II) absorve luz na região do visível, o estado singlete excitado passa para um estado tripleto luminescente. O O_2 suprime a luminescência fornecendo um caminho não radiativo, através do qual o tripleto é convertido em um estado fundamental singlete.

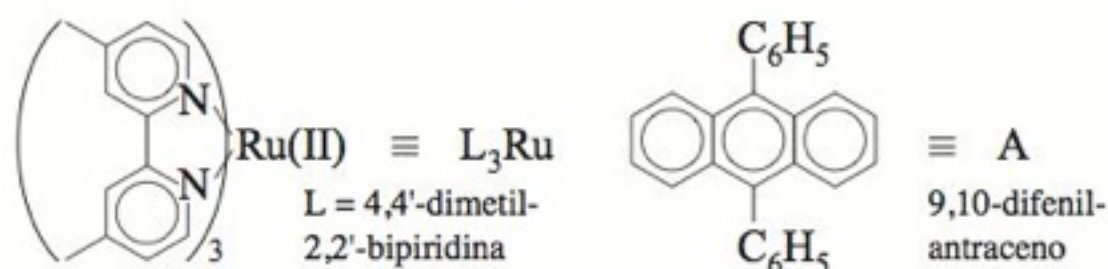


Existem dois elétrons com spin para cima e dois com spin para baixo, tanto nos reagentes quanto nos produtos. Essa transferência de energia conserva, portanto, o spin global e é mais rápida do que os processos que provocam mudanças de spin.

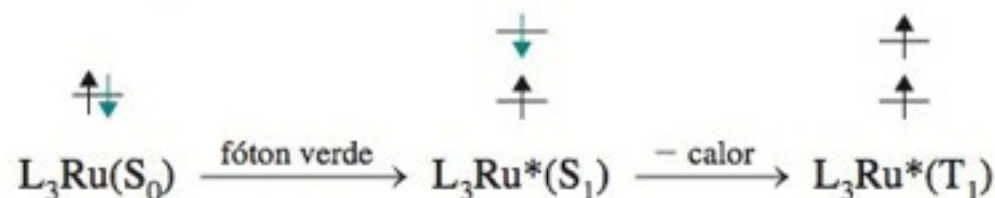
BOXE 18-2 Interconversão de Energia

A fluorescência e a fosforescência sempre provêm de um nível energético menor do que a energia de excitação, como na Figura 17-18, porque parte da energia de excitação é convertida em calor pelos estados de relaxação vibracional como R1 e R3 na Figura 17-15. A Prancha 19 do Encarte em Cores mostra uma luz *laser* verde brilhando em uma solução que emite uma fluorescência *azul*.³⁰ Os fótons azuis transportam *mais energia* do que os fótons verdes. Esta *interconversão*, que gera fótons de alta energia a partir de fótons de baixa energia, não viola o princípio da conservação de energia porque ela exige *dois* fótons verdes para produzir *um* fóton azul.

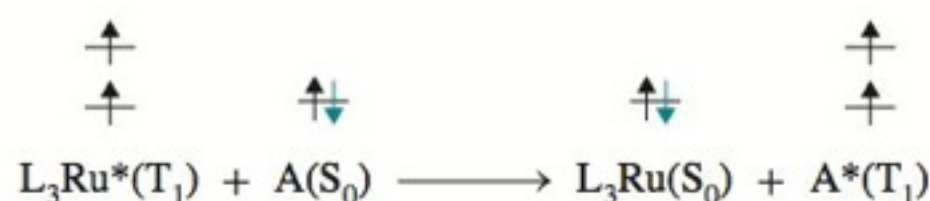
A solução contém um complexo de rutênio(II) e 9,10-difenil-antraceno em um solvente orgânico desaerado.



A absorção da luz *laser* verde leva à promoção do estado fundamental (S_0) do complexo de Ru para o seu estado singlete excitado (S_1), que decai para o estado tripleto (T_1).

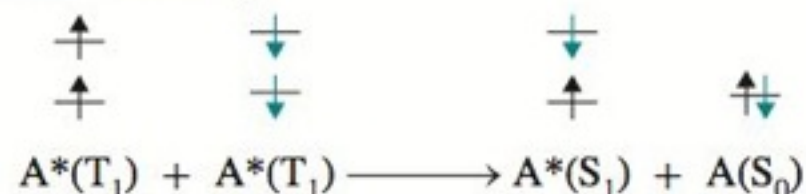


O estado excitado é identificado por meio de um asterisco. O tripleto excitado $\text{L}_3\text{Ru}^*(\text{T}_1)$ dura relativamente bastante tempo na ausência de O_2 . Ele pode transferir sua energia de excitação para o antraceno em seu estado fundamental, produzindo um estado tripleto excitado deste último.

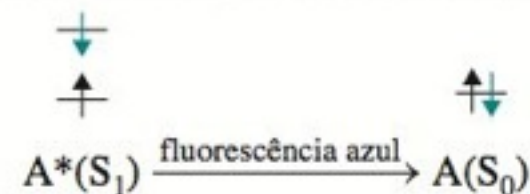


A reação de $\text{L}_3\text{Ru}^*(\text{T}_1)$ com $\text{A}(\text{S}_0)$ mantém o momento angular do spin do elétron, com dois spins para cima e dois spins para baixo nos reagentes e nos produtos. Em geral, as reações que conservam o momento angular do spin são mais rápidas do que as reações nas quais o spin muda. Todas as reações a seguir conservam o momento angular do spin.

O estado tripleto do antraceno sobrevive o tempo suficiente para que dois tripletos sofram colisão. Um deles é promovido ao estado singlete excitado S_1 , enquanto o outro volta para o estado fundamental S_0 .



Finalmente, o singlete excitado do antraceno pode emitir um fóton azul, retornando ao estado fundamental.



O resultado líquido é a conversão de dois fótons verdes absorvidos pelo $\text{L}_3\text{Ru}(\text{II})$ em um fóton azul emitido pelo antraceno a partir de seu estado singlete excitado. Esta rara combinação de reações bem selecionadas converte a luz verde em luz azul.

O *rendimento quântico* medido para esse processo é 3,3%. Ou seja, para cada 100 fótons verdes absorvidos, são emitidos 3,3 fótons azuis.

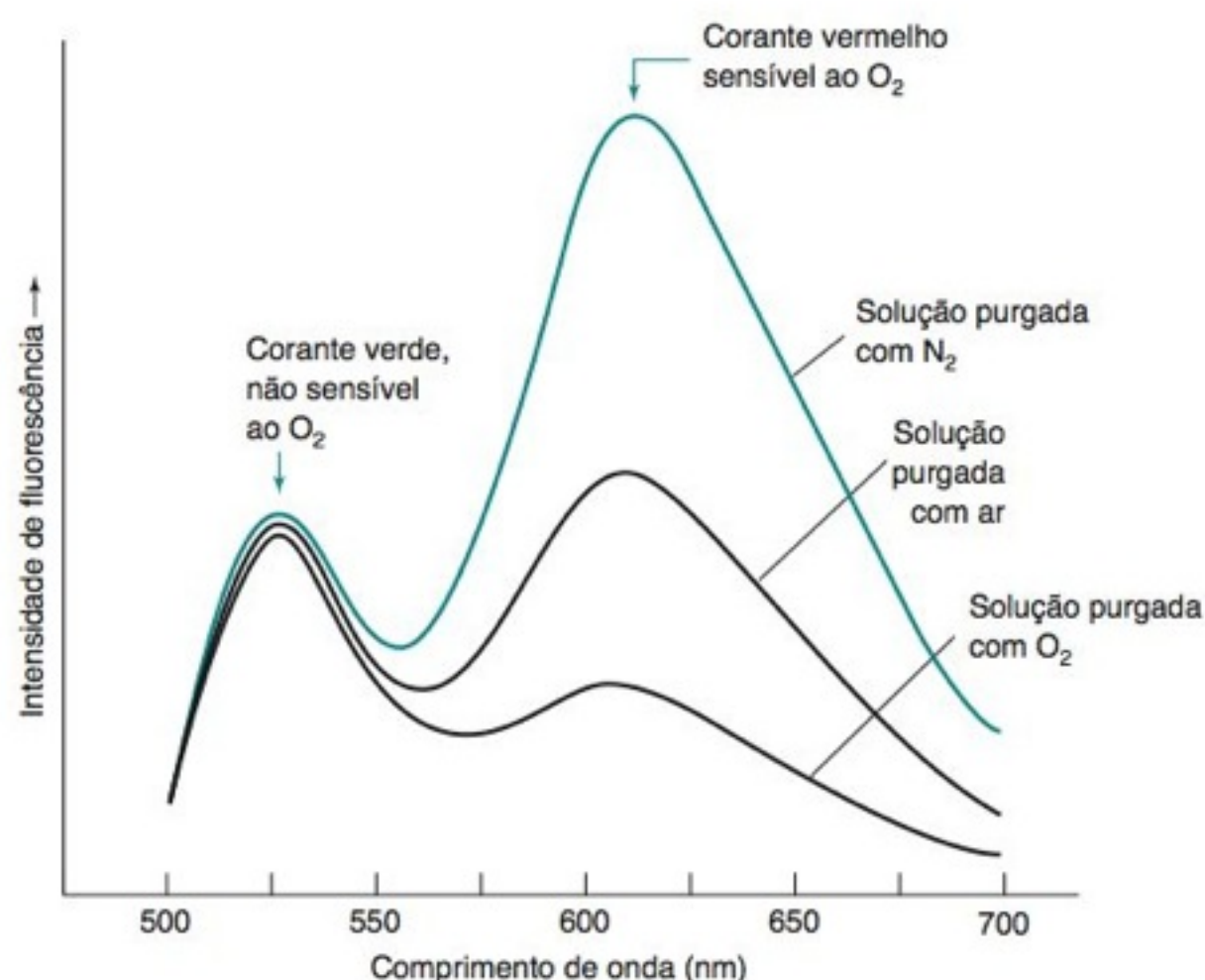


FIGURA 18-23 Fluorescência de esferas indicadoras de O_2 mostrando intensidade constante próximo do comprimento de onda de 525 nm e intensidade variável próximo de 610 nm. A proporção entre as intensidades nesses dois comprimentos de onda é relacionada à concentração de O_2 . [De H. Xu, J. W. Aylott, R. Kopelman, T. J. Miller e M. A. Philbert, "Real-Time Method for Determination of O_2 Inside Living Cells Using Optical Nanosensors", *Anal. Chem.* **2001**, 73, 4124.]

A Prancha 18 do Encarte em Cores mostra pequenos pontos de luz gerados por pequenas esferas de sílica fluorescentes inseridas dentro de células vivas por um "atirador de genes", que é geralmente utilizado para infectar células com partículas revestidas de DNA. Dois corantes são inseridos dentro de cada poro da esfera, cujo tamanho está entre 100 e 600 nm.

Quando iluminado com luz azul, um dos corantes emite luz verde próxima de 525 nm e o outro emite luz vermelha próxima de 610 nm (Figura 18-23). O corante verde não é afetado pelo O_2 , mas o corante vermelho de rutênio é afetado. A partir da proporção entre as intensidades de emissão do vermelho e do verde, podemos calcular a concentração de O_2 nas vizinhanças das esferas. Os resultados mostram que mais de três quartos do O_2 intracelular disponível é consumido pelas células, a 21°C, em até 2 min após a remoção de O_2 do meio líquido externo. A sensibilidade da medida de O_2 intracelular foi aumentada posteriormente pelo uso de corantes luminescentes baseados em Pt.²⁹

Condições	O_2 intracelular (ppm)
Solução-tampão saturada de ar	$8,8 \pm 0,8$
Células em solução-tampão saturada de ar	$7,9 \pm 2,1$
Células em solução-tampão 25 s após a remoção do O_2	$6,5 \pm 1,7$
Células em solução-tampão 120 s após a remoção do O_2	$\leq 1,5$

Terminamos este capítulo com a Prancha 19 do Encarte em Cores, que mostra a fluorescência azul proveniente de uma solução irradiada com luz verde. Os fótons azuis transportam mais energia do que os fótons verdes, então como isso pode acontecer? Agora você tem conhecimentos para compreender a explicação que é dada no Boxe 18-2.

Termos Importantes

análise por injeção de fluxo
aptâmero
gráfico de Scatchard

injeção sequencial
método da variação contínua
ponto isobéptico

rendimento quântico
supressão
teste imunológico

Resumo

A absorvância de uma mistura é a soma das absorvâncias dos componentes individuais presentes na mistura. De maneira simples, podemos determinar as concentrações de duas espécies em uma mistura por meio de cálculos feitos à mão. Para isso, resolvemos um sistema de duas equações lineares simultâneas para a absorvância em dois comprimentos de onda diferentes. Este procedimento se torna mais exato se os dois espectros de absorção não têm muita superposição. Com o uso de planilhas eletrônicas podemos realizar operações com matrizes para resolver n equações simultâneas, envolvendo a lei de Beer, para n componentes em solução, com medidas feitas em n comprimentos de onda diferentes. Devemos ser capazes de utilizar a ferramenta SOLVER do Excel para decompor um espectro de uma solução em uma soma dos espectros dos componentes presentes na solução, minimizando a função $(A_{\text{calc}} - A_{\text{m}})^2$.

Os pontos isobésticos (pontos de cruzamentos de curvas nos espectros de absorção) são observados quando uma solução contém proporções variáveis de dois componentes, com uma concentração total constante. Um diagrama de Scatchard é utilizado para medirmos uma constante de equilíbrio, e o método da variação contínua nos permite determinar a estequiometria de um complexo.

Na análise por injeção de fluxo, a amostra, injetada dentro de uma fase líquida de arraste, é misturada com um reagente formador de cor e passa através de um detector em fluxo con-

tínuo. O analito espalha-se e reage sem atingir o equilíbrio. A precisão depende da reprodutibilidade com que o processo é conduzido. Na injeção sequencial a amostra e o reagente são aspirados separadamente no carreador por uma bomba injetora comandada por computador. Após atingir o regime estacionário, o analito, o produto e o reagente são direcionados para o detector.

Os testes imunológicos, ou imunoenaios, utilizam anticorpos para detectar o analito de interesse. Em um teste imunoenzimático, o sinal é amplificado pelo acoplamento da enzima ao analito, sendo que a enzima catalisa vários ciclos de uma mesma reação que produz um produto colorido ou fluorescente. Medidas de fluorescência resolvida no tempo proporcionam uma maior sensibilidade, separando a fluorescência do analito, em tempo e em comprimento de onda, da fluorescência de fundo. Os aptâmeros são pequenos fragmentos de DNA ou de RNA que são selecionados para se ligarem forte e seletivamente a uma molécula-alvo, que pode ser grande ou pequena. Uma vez que conseguimos identificar um aptâmero para um determinado-alvo, ele pode ser sintetizado e usado em análises químicas no lugar de anticorpos.

A intensidade de luminescência é proporcional à concentração das espécies emissoras se as concentrações forem suficientemente baixas. Podemos medir alguns analitos como, por exemplo, o O_2 , pela sua capacidade de suprimir (diminuir) a luminescência de outro composto.

Exercícios

18-A. Neste problema devemos usar as Equações 18-6 se trabalharmos com uma calculadora ou a Figura 18-5 se usarmos uma planilha eletrônica. A transferrina é uma proteína transportadora de ferro encontrada no sangue. Possui uma massa molecular de 81 000 e transporta dois íons Fe^{3+} . A desferrioxamina B é um quelante de ferro usado no tratamento de pacientes com excesso de ferro no organismo (Boxe 11-1). Possui uma massa molecular de cerca de 650 e cada molécula pode se ligar com um íon Fe^{3+} . A desferrioxamina pode retirar o ferro do sangue de várias regiões do corpo e é excretada (com o ferro ligado) pelos rins. As absorvâncias molares desses compostos (saturados com ferro) em dois comprimentos de onda são vistas na tabela a seguir. Ambos os compostos são incolores (nenhuma absorção no visível) na ausência de ferro.

$\lambda(\text{nm})$	$\epsilon(\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	
	Transferrina	Desferrioxamina
428	3 540	2 730
470	4 170	2 290

(a) Uma solução de transferrina apresenta uma absorvância de 0,463 em 470 nm em uma célula de 1,000 cm de caminho óptico. Calcule a concentração de transferrina em miligramas por mililitro e a concentração de ferro que se encontra ligado à transferrina, em microgramas por mililitro.

(b) Após a adição de desferrioxamina (que dilui a amostra), a absorvância medida em 470 nm foi de 0,424 e a absorvância

em 428 nm foi de 0,401. Calcule a fração de ferro presente na transferrina e a fração de ferro na desferrioxamina. Lembre-se de que a transferrina se liga a dois átomos de ferro e a desferrioxamina se liga apenas a um átomo.

18-B. A planilha eletrônica a seguir lista as absorvâncias de três corantes e a absorvância de uma mistura formada por eles, em comprimentos de onda na região do visível. Use o método dos mínimos quadrados, da Figura 18-3, para determinar a concentração de cada corante na mistura.

	A	B	C	D	E
1	Mistura de corantes				
2					Absorvância
3	Comprimento de onda	Absorvância molar			da mistura
4	(nm)	Amarelo Tartrazina	Amarelo Crepúsculo	Ponceau 4R	Am
5	350	6,229E+03	2,019E+03	4,172E+03	0,557
6	375	1,324E+04	4,474E+03	2,313E+03	0,853
7	400	2,144E+04	7,403E+03	3,310E+03	1,332
8	425	2,514E+04	8,551E+03	4,534E+03	1,603
9	450	2,200E+04	1,275E+04	6,575E+03	1,792
10	475	1,055E+04	1,940E+04	1,229E+04	2,006
11	500	1,403E+03	1,869E+04	1,673E+04	1,821
12	525	0,000E+00	7,641E+03	1,528E+04	1,155
13	550	0,000E+00	3,959E+02	9,522E+03	0,445
14	575	0,000E+00	0,000E+00	1,814E+03	0,084

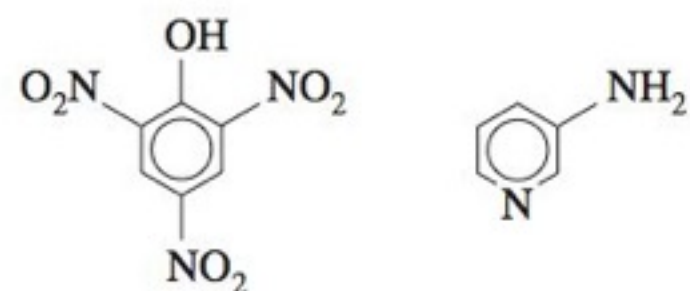
FONTE: J. J. B. Nevado, J. R. Flores e M. J. V. Llerena, "Simultaneous Spectrophotometric Determination of Tartrazine, Sunset Yellow, and Ponceau 4R in Commercial Products", *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, 361, 465.

18-C. O composto P, que absorve luz em 305 nm, foi titulado com o composto X, que não absorve nesse comprimento de onda. O produto, PX, também absorve em 305 nm. A absorbância de cada solução foi medida em uma célula de 1,000 cm de caminho óptico e a concentração de X livre foi determinada de forma independente, com os resultados mostrados na tabela a seguir. Faça um diagrama de Scatchard e encontre a constante de equilíbrio para a reação $X + P \rightleftharpoons PX$.

Experimento	P ₀ (M)	X ₀ (M)	A	[X] (M)
0	0,010 0	0	0,213	0
1	0,010 0	0,001 00	0,303	$4,42 \times 10^{-6}$
2	0,010 0	0,002 00	0,394	$9,10 \times 10^{-6}$
3	0,010 0	0,003 00	0,484	$1,60 \times 10^{-5}$
4	0,010 0	0,004 00	0,575	$2,47 \times 10^{-5}$
5	0,010 0	0,005 00	0,663	$3,57 \times 10^{-5}$
6	0,010 0	0,006 00	0,752	$5,52 \times 10^{-5}$
7	0,010 0	0,007 00	0,840	$8,20 \times 10^{-5}$
8	0,010 0	0,008 00	0,926	$1,42 \times 10^{-4}$
9	0,010 0	0,009 00	1,006	$2,69 \times 10^{-4}$
10	0,010 0	0,010 00	1,066	$5,87 \times 10^{-4}$
11	0,010 0	0,020 00	1,117	$9,66 \times 10^{-3}$

18-D. A formação do complexo entre a 3-aminopiridina e o ácido pícrico, em solução de clorofórmio, tem como resultado um composto amarelo com um máximo de absorbância em 400 nm. As duas substâncias usadas na formação do complexo não ab-

sorvem significativamente nesse comprimento de onda. A partir de soluções-estoque $1,00 \times 10^{-4}$ M de cada composto foram preparadas diversas soluções e medidas as respectivas absorbâncias em 400 nm. Construa um gráfico de absorbância contra fração molar de 3-aminopiridina e determine qual a estequiometria do complexo formado.



Ácido pícrico (mL)	3-Aminopiridina (mL)	Absorbância em 400 nm
2,70	0,30	0,106
2,40	0,60	0,214
2,10	0,90	0,311
1,80	1,20	0,402
1,50	1,50	0,442
1,20	1,80	0,404
0,90	2,10	0,318
0,60	2,40	0,222
0,30	2,70	0,110

FONTE: E. Bruneau, D. Lavabre, G. Levy, and J. C. Micheau, "Quantitative Analysis of Continuous-Variation Plots with a Comparison of Several Methods", *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 833.

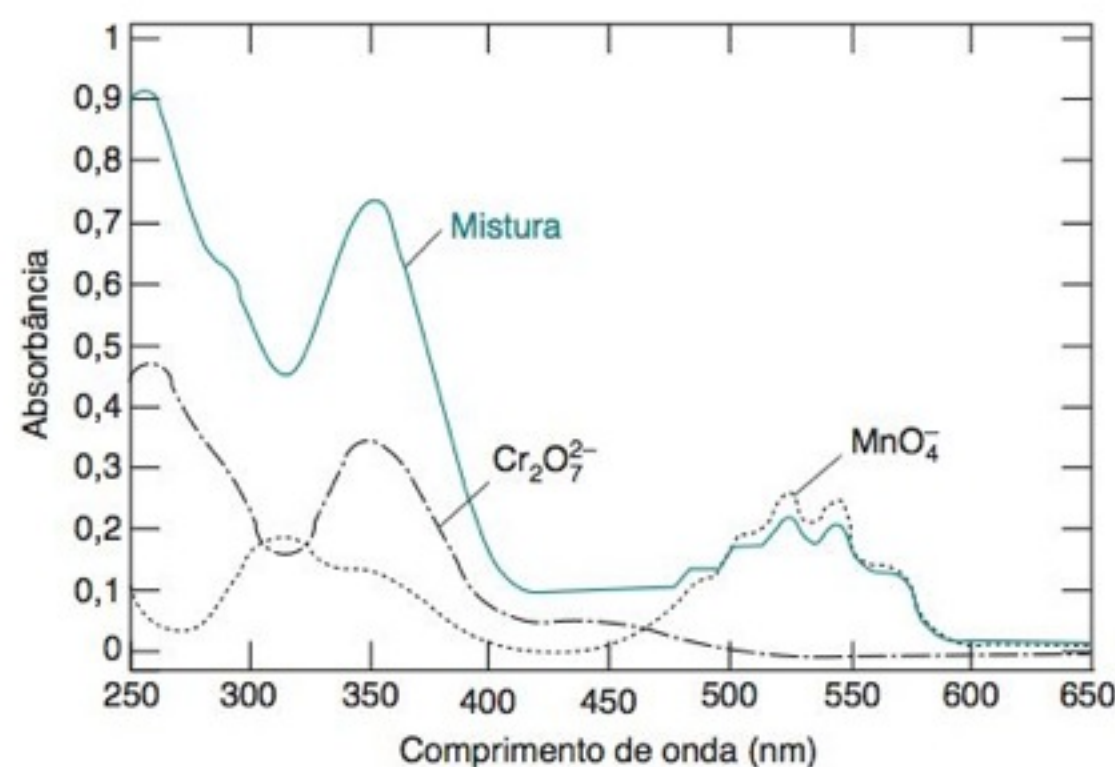
Problemas

Análise de uma Mistura

18-1. Este problema pode ser resolvido utilizando-se uma calculadora ou por meio da planilha eletrônica apresentada na Figura 18-5. Considere os compostos X e Y no exemplo da Seção 18-1 chamado "Análise de uma Mistura, Usando a Equação 18-6". Determine as concentrações [X] e [Y] em uma solução, cujas absorbâncias são 0,233 em 272 nm e 0,200 em 327 nm em uma célula de 0,100 cm de caminho óptico.

18-2. A figura adiante apresenta os espectros de uma solução de MnO_4^- $1,00 \times 10^{-4}$ M, de uma solução de $Cr_2O_7^{2-}$ $1,00 \times 10^{-4}$ M e de uma mistura das duas soluções com concentrações finais desconhecidas. Todas as absorbâncias foram medidas em uma célula de 1,000 cm de caminho óptico. Os valores das absorbâncias, em diferentes comprimentos de onda, são dados na tabela a seguir. Use o método de mínimos quadrados, na Figura 18-3, para determinar a concentração de cada espécie presente na mistura.

Comprimento de onda (nm)	Padrão de MnO_4^-	Padrão de $Cr_2O_7^{2-}$	Mistura
266	0,042	0,410	0,766
288	0,082	0,283	0,571
320	0,168	0,158	0,422
350	0,125	0,318	0,672
360	0,056	0,181	0,366



Espectro visível do MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ e de uma mistura desconhecida contendo ambos os íons. [De M. Blanco, H. Iturriaga, S. MasPOCH e P. Tarín, "A Simple Method for Spectrophotometric Determination of Two-Components with Overlapped Spectra", *J. Chem. Ed.* **1989**, 66, 178.]

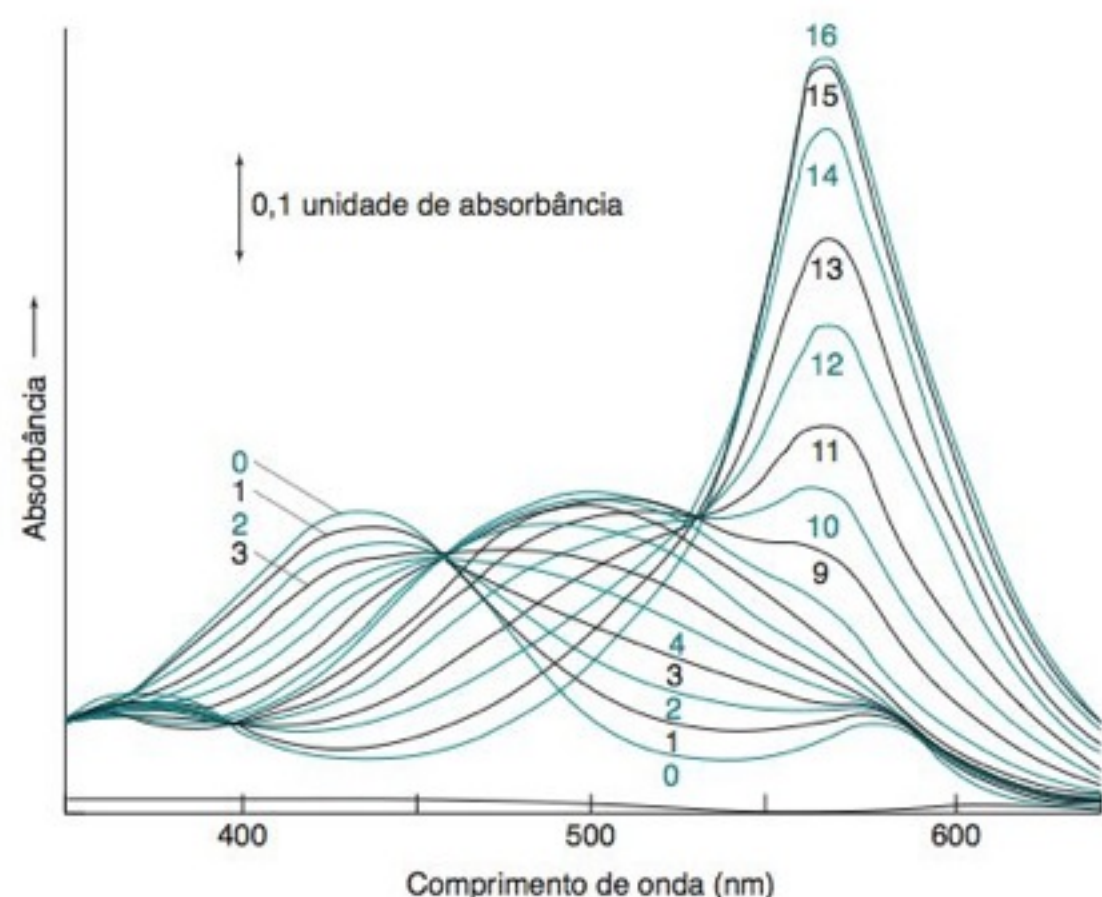
18-3. Quando se observam pontos isobésticos e por quê?

18-4. O indicador de íons metálicos alaranjado de xilenol (Tabela 11-3) é amarelo em pH 6 ($\lambda_{\text{máx}} = 439$ nm). As mudanças espectrais que ocorrem quando o íon VO^{2+} é adicionado ao in-

dicador, em pH 6, são vistas na figura a seguir. A razão molar VO^{2+} /alaranjado de xilenol, em cada ponto, é

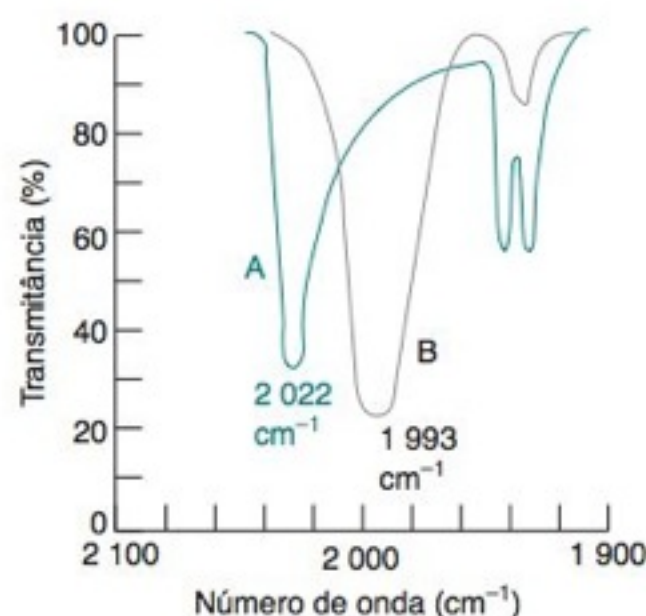
Curva	Razão molar	Curva	Razão molar	Curva	Razão molar
0	0	6	0,60	12	1,3
1	0,10	7	0,70	13	1,5
2	0,20	8	0,80	14	2,0
3	0,30	9	0,90	15	3,1
4	0,40	10	1,0	16	4,1
5	0,50	11	1,1		

Sugira uma sequência de reações químicas para explicar as mudanças espectrais, especialmente os pontos isobésticos em 457 e 528 nm.



Espectros de absorção para a reação do alaranjado de xilenol com VO^{2+} em pH 6,0. [De D. C. Harris e M. H. Gelb, "Binding of Xylenol Orange to Transferrin: Demonstration of Metal-Anion Linkage", *Biochim. Biophys. Acta* **1980**, 623, 1.]

18-5. Os espectros na região do infravermelho são normalmente registrados em uma escala de transmitância, de modo que as bandas fortes e fracas podem ser vistas na mesma escala. A região próxima de $2\,000\text{ cm}^{-1}$ nos espectros dos compostos A e B, obtidos na região do infravermelho, está apresentada na figura a seguir. Observe que a absorção corresponde a um pico de cabeça para baixo nessa escala. Os espectros de A e de B, em separado, foram medidos para soluções $0,010\,0\text{ M}$ em células com $0,005\,00\text{ cm}$ de caminho óptico. Uma mistura de A e de B, em uma célula de $0,005\,00\text{ cm}$ de caminho óptico, apresentou uma transmitância de $34,0\%$ em $2\,022\text{ cm}^{-1}$ e de $38,3\%$ em $1\,993\text{ cm}^{-1}$. Determine as concentrações das espécies A e B.



Número de onda	A puro	B puro
$2\,022\text{ cm}^{-1}$	31,0% T	97,4% T
$1\,993\text{ cm}^{-1}$	79,7% T	20,0% T

18-6. Dados espectroscópicos de três indicadores: azul de timol (TB), azul de semitimol (STB) e azul de metiltimol (MTB) estão apresentados na tabela a seguir. Os valores de absorvância para uma solução contendo TB, STB e MTB, em uma cubeta de $1,000\text{ cm}$ de caminho óptico, são $0,412$ em 455 nm ; $0,350$ em 485 nm e $0,632$ em 545 nm . Modifique a planilha eletrônica da Figura 18-5 para a resolução de um sistema de três equações simultâneas e determine os valores das concentrações [TB], [STB] e [MTB] na mistura.

$\lambda\text{ (nm)}$	$\epsilon\text{ (M}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{)}$		
	TB	STB	MTB
455	4 800	11 100	18 900
485	7 350	11 200	11 800
545	36 400	13 900	4 450

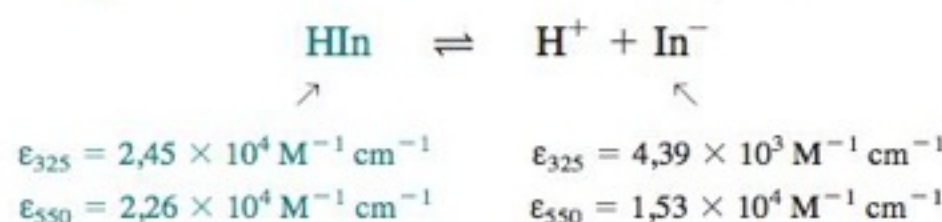
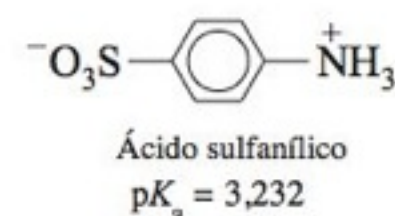
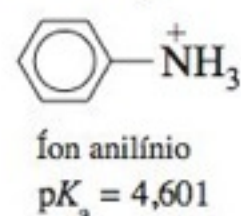
FONTE: S. Kiciak, H. Gontarz e E. Krzyżanowska, "Monitoring the Synthesis of Semimethylthymol Blue and Methylthymol Blue," *Talanta* **1995**, 42, 1245.

18-7. A planilha eletrônica a seguir fornece os valores de ϵb para quatro compostos puros e para uma mistura, em comprimentos de onda na região do infravermelho. Modifique o tratamento da Figura 18-5 de maneira a resolver o sistema com quatro equações e determine qual a concentração de cada componente na mistura. Podemos tratar a matriz de coeficientes como se ela fosse de absorvidades molares, pois o caminho óptico é o mesmo para todas as medidas (embora seja desconhecido).

Comprimento de onda (μm)	Matriz de coeficientes (ϵb)				Absorvância da amostra desconhecida
	<i>p</i> -xileno	<i>m</i> -xileno	<i>o</i> -xileno	etilbenzeno	
12,5	1,5020	0,0514	0	0,0408	0,1013
13,0	0,0261	1,1516	0	0,0820	0,09943
13,4	0,0342	0,0355	2,532	0,2933	0,2194
14,3	0,0340	0,0684	0	0,3470	0,03396

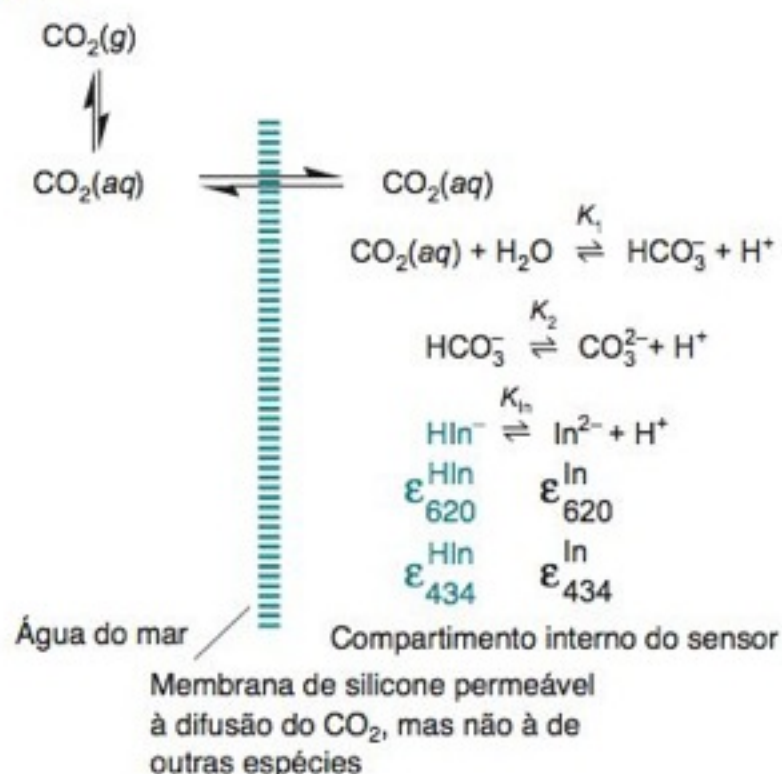
FONTE: Dados de Z. Zdravkovski, "Mathcad in Chemistry Calculations. II. Arrays", *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 242A.

18-8. Preparou-se uma solução misturando-se $25,00\text{ mL}$ de uma solução de anilina $0,080\,0\text{ M}$ com $25,00\text{ mL}$ de solução de ácido sulfanílico $0,060\,0\text{ M}$ e $1,00\text{ mL}$ de solução de HIn $1,23 \times 10^{-4}\text{ M}$, diluindo-se até $100,0\text{ mL}$. (HIn corresponde à forma protonada do indicador.)



A absorvância medida em 550 nm , em uma célula com $5,00\text{ cm}$ de caminho óptico, foi $0,110$. Determine as concentrações de HIn, In^- e o pK_a para o HIn.

18-9. Equilíbrio químico e análise de uma mistura. (Cuidado! Este é um problema longo.) Um sensor remoto óptico para CO_2 foi projetado para fazer medidas em oceanos, sem necessidade de calibração.³¹



O compartimento onde se encontra o sensor é separado da água do mar por meio de uma membrana de silicone, que é permeável ao CO_2 , mas não a outros íons. Dentro do sensor, o CO_2 está em equilíbrio com o HCO_3^- e o CO_3^{2-} . A cada nova medida, um sistema automático renova a solução contendo $50,0 \mu\text{M}$ do indicador azul de bromotimol (NaHIn) e $\text{NaOH } 42,0 \mu\text{M}$. Em pH neutro todo o indicador se encontra na forma HIn^- ou In^{2-} , de modo que podemos escrever dois balanços de massas: (1) $[\text{HIn}^-] + [\text{In}^{2-}] = 5 F_{\text{In}} = 50,0 \mu\text{M}$ e (2) $[\text{Na}^+] = F_{\text{Na}} = 50,0 \mu\text{M} + 42,0 \mu\text{M} = 92,0 \mu\text{M}$. O HIn^- tem um máximo de absorvância em 434 nm e o In^{2-} em 620 nm . O sensor mede a *razão* de absorvâncias $R_A = A_{620}/A_{434}$, que é um valor reprodutível sem necessidade de calibração. A partir dessa razão, podemos determinar a $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ na água do mar conforme o esquema visto a seguir:

(a) A partir da lei de Beer para a mistura dentro do sensor, escreva as expressões para $[\text{HIn}^-]$ e $[\text{In}^{2-}]$ em termos das absorvâncias em 620 e 434 nm (A_{620} e A_{434}). Em seguida demonstre que

$$\frac{[\text{In}^{2-}]}{[\text{HIn}^-]} = \frac{R_A \epsilon_{434}^{\text{HIn}^-} - \epsilon_{620}^{\text{HIn}^-}}{\epsilon_{620}^{\text{In}^{2-}} - R_A \epsilon_{434}^{\text{In}^{2-}}} \equiv R_{\text{In}} \quad (\text{A})$$

(b) A partir do balanço de massas (1) e da constante de dissociação ácida K_{In} , mostre que

$$[\text{HIn}^-] = \frac{F_{\text{In}}}{R_{\text{In}} + 1} \quad (\text{B})$$

$$[\text{In}^{2-}] = \frac{K_{\text{In}} F_{\text{In}}}{[\text{H}^+](R_{\text{In}} + 1)} \quad (\text{C})$$

(c) Mostre que $[\text{H}^+] = K_{\text{In}}/R_{\text{In}}$. (D)

(d) A partir dos equilíbrios de dissociação do ácido carbônico, demonstre que

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1 [\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{H}^+]} \quad (\text{E})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{H}^+]^2} \quad (\text{F})$$

(e) Escreva o balanço de cargas para a solução que se encontra dentro do compartimento do sensor. Substitua esse balanço nas expressões B, C, E e F, para determinar as concentrações $[\text{HIn}^-]$, $[\text{In}^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ e $[\text{CO}_3^{2-}]$.

(f) Suponha que as diferentes constantes têm os seguintes valores:

$$\begin{aligned} \epsilon_{434}^{\text{HIn}^-} &= 8,00 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} & K_1 &= 3,0 \times 10^{-7} \\ \epsilon_{620}^{\text{HIn}^-} &= 0 & K_2 &= 3,3 \times 10^{-11} \\ \epsilon_{434}^{\text{In}^{2-}} &= 1,90 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} & K_{\text{In}} &= 2,0 \times 10^{-9} \\ \epsilon_{620}^{\text{In}^{2-}} &= 1,70 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} & K_{\text{w}} &= 6,7 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

Se a razão de absorvância $R_A = A_{620}/A_{434}$ é $2,84$, determine o valor da $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ na água do mar.

(g) Qual o valor aproximado da força iônica dentro da câmara do sensor? Como pode ser justificado o fato de os coeficientes de atividade serem desprezados nos cálculos desse problema?

Medindo uma Constante de Equilíbrio

18-10. A Figura 18-7 é um diagrama de Scatchard para as adições de solução de um antígeno X $0-20 \text{ nM}$ a uma solução de concentração fixa de anticorpo P ($P_0 = 10 \text{ nM}$). Prepare um diagrama de Scatchard a partir dos dados da tabela a seguir e encontre K para a reação $\text{P} + \text{X} \rightleftharpoons \text{PX}$. A tabela fornece as concentrações medidas de X não ligado e do complexo PX. Recomenda-se que a fração de saturação deve abranger o intervalo de $\sim 0,2-0,8$. Qual é o intervalo da fração de saturação para estes dados?

$[\text{X}] \text{ (nM)}$	$[\text{PX}] \text{ (nM)}$	$[\text{X}] \text{ (nM)}$	$[\text{PX}] \text{ (nM)}$
0,12 ₀	2,8 ₇	0,73 ₁	6,2 ₉
0,19 ₂	3,8 ₀	1,2 ₂	6,7 ₇
0,29 ₆	4,6 ₆	1,5 ₀	7,5 ₂
0,45 ₀	5,5 ₄	3,6 ₁	8,4 ₅

18-11. Diagrama de Scatchard para a ligação entre o estradiol e a albumina. Os dados da tabela vista a seguir provêm de um experimento realizado por um estudante para medir a constante de ligação do hormônio estradiol (X), contendo um marcador radioativo, à proteína sanguínea albumina bovina (P). A solução de estradiol ($7,5 \text{ nM}$) foi equilibrada com soluções de albumina de várias concentrações a 37°C por 20 min . Uma pequena fração do estradiol não ligado foi removido por micro-extração em fase sólida (Seção 23-4), e determinado por cintilografia líquida. A albumina está presente em grande excesso, de modo que sua concentração e qualquer solução de trabalho é essencialmente igual à concentração inicial naquela solução. A concentração inicial de estradiol é $[\text{X}]_0$, e a concentração final de estradiol não ligado é $[\text{X}]$. Desse modo, a concentração de estradiol ligado é $[\text{X}]_0 - [\text{X}]$, e a constante de equilíbrio é

$$\text{X} + \text{P} \rightleftharpoons \text{PX} \quad K = \frac{[\text{PX}]}{[\text{X}][\text{P}]} = \frac{[\text{X}]_0 - [\text{X}]}{[\text{X}][\text{P}]}$$

que pode ser reagrupada em

$$\frac{[\text{X}]_0}{[\text{X}]} = K[\text{P}] + 1$$

Um gráfico de $[\text{X}]_0/[\text{X}]$ contra $[\text{P}]$ deve ser uma linha reta cujo coeficiente angular é K . A razão $[\text{X}]_0/[\text{X}]$ é igual ao número de contagens do estradiol radioativo extraído de uma solução sem albumina dividido pelo número de contagens do estradiol extraído de uma solução contendo estradiol.

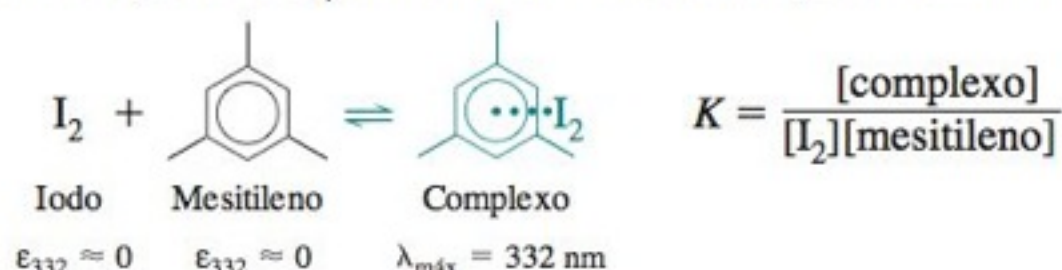
(a) Construa um gráfico de $[\text{X}]_0/[\text{X}]$ contra $[\text{P}]$ e determine o valor de K . A partir do desvio-padrão do coeficiente angular, determine o intervalo de confiança a 95% para K .

(b) Qual é a fração de estradiol ligado à albumina no primeiro e no último ponto?

$[X]_0/[X]$	$[P] \text{ (}\mu\text{M)}$	$[X]_0/[X]$	$[P] \text{ (}\mu\text{M)}$
1,26	6,3	3,33	50,0
1,62	10,0	4,19	60,0
2,16	20,0	4,13	70,0
2,51	30,0	4,36	80,0
3,34	40,0		

FONTE: P. Liang, B. Adhyaru, W. L. Pearson e K. R. Williams, "The Binding Constant of Estradiol to Bovine Serum Albumine", *J. Chem. Ed.* **2006**, 83, 294.

18-12. O iodo reage com o mesitileno para formar um complexo em solução de CCl_4 com um máximo de absorção em 332 nm:



(a) Sabendo-se que o produto absorve em 332 nm e que nenhum dos reagentes tem absorvência significativa nesse comprimento de onda, use a constante de equilíbrio, K , e a lei de Beer para mostrar que

$$\frac{A}{[\text{mesitileno}][\text{I}_2]_{\text{tot}}} = K\epsilon - \frac{KA}{[\text{I}_2]_{\text{tot}}}$$

onde A é a absorvência em 332 nm, ϵ é a absorvência molar do complexo em 332 nm, $[\text{mesitileno}]$ é a concentração de mesitileno livre e $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ é a concentração total de iodo na solução ($= [\text{I}_2] + [\text{complexo}]$). Admita que o caminho óptico da célula seja de 1,000 cm.

(b) Na tabela vista a seguir, vemos os dados espectrofotométricos para esta reação. Como $[\text{mesitileno}]_{\text{tot}} \gg [\text{I}_2]$, podemos dizer que $[\text{mesitileno}] \approx [\text{mesitileno}]_{\text{tot}}$. Construa um gráfico de $A/([\text{mesitileno}][\text{I}_2]_{\text{tot}})$ contra $A/[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ e determine os valores da constante de equilíbrio e da absorvência molar do complexo.

$[\text{Mesitileno}]_{\text{tot}} \text{ (M)}$	$[\text{I}_2]_{\text{tot}} \text{ (M)}$	Absorvência em 332 nm
1,690	$7,817 \times 10^{-5}$	0,369
0,921 8	$2,558 \times 10^{-4}$	0,822
0,633 8	$3,224 \times 10^{-4}$	0,787
0,482 9	$3,573 \times 10^{-4}$	0,703
0,390 0	$3,788 \times 10^{-4}$	0,624
0,327 1	$3,934 \times 10^{-4}$	0,556

FONTE: P. J. Ogren e J. R. Norton, "Applying a Simple Linear Least-Squares Algorithm to Data with Uncertainties in Both Variables", *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, A130.

18-13. Este problema usa a ferramenta Solver do Excel para determinar o valor de K do Problema 18-12. A única espécie que absorve em 332 nm é o complexo, de modo que, pela lei de Beer, $[\text{complexo}] = A/\epsilon$ (pois o caminho óptico é 1,000 cm). O I_2 encontra-se livre ou ligado no complexo, de forma que $[\text{I}_2] = [\text{I}_2]_{\text{tot}} - [\text{complexo}]$. Como existe um grande excesso de mesitileno, então $[\text{mesitileno}] \approx [\text{mesitileno}]_{\text{tot}}$.

$$K = \frac{[\text{complexo}]}{[\text{I}_2][\text{mesitileno}]} = \frac{A/\epsilon}{([\text{I}_2]_{\text{tot}} - A/\epsilon)[\text{mesitileno}]_{\text{tot}}}$$

A planilha eletrônica vista a seguir mostra alguns dos dados, mas você necessita usar todos os dados. A coluna A contém os valores de $[\text{mesitileno}]$ e a coluna B contém os valores de $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$. A coluna C contém as absorvências medidas. O valor *proposto* inicialmente para a absorvência molar, ϵ , está na célula A7. A concentração do complexo ($= A/\epsilon$), a ser calculada, encontra-se na coluna D. A constante de equilíbrio na coluna E é calculada por $E2 = [\text{complexo}]/[\text{I}_2][\text{mesitileno}] = (D2)/((B2-D2)*A2)$.

	A	B	C	D	E
1	[Mesitileno]	[I2]tot	A	[Complexo] = A/ε	Keq
2	1,6900	7,817E-05	0,369	7,380E-05	9,99282
3	0,9218	2,558E-04	0,822	1,644E-04	1,95128
4	0,6338	3,224E-04	0,787	1,574E-04	1,50511
5				Média=	4,48307
6	Estimativa para ε:			Desvio-padrão=	4,77680
7	5,000E+03			Desvio-padrão/Média=	1,06552

Qual a variável que deve ser minimizada pela ferramenta Solver? Queremos variar ϵ na célula A7 até que os valores de K , na coluna E, se tornem os mais constantes possíveis. Gostaríamos de minimizar uma função do tipo $\sum(K_i - K_{\text{médio}})^2$, onde K_i é o valor em cada linha da tabela e $K_{\text{médio}}$ é a média de todos os valores calculados. O problema ao usarmos a função $\sum(K_i - K_{\text{médio}})^2$ é que podemos minimizar esta função fazendo com que o valor de K_i seja muito pequeno, mas não necessariamente constante. O que realmente desejamos é que todos os valores de K_i se aproximem o máximo possível do valor médio. Uma boa maneira para conseguirmos este resultado é minimizarmos o valor do *desvio-padrão relativo* de K_i , expresso como (desvio-padrão)/média. Na célula E5, calculamos o valor médio de K e na célula E6 o desvio-padrão. A célula E7 contém o desvio-padrão relativo. Use a ferramenta Solver para minimizar o valor da célula E7 variando o valor da célula A7. Compare o seu resultado final com o resultado obtido pelo gráfico de Scatchard do Problema 18-12.

O Método da Variação Contínua

18-14. Método da variação contínua. Construa um gráfico de absorvência contra fração molar de tiocianato para os dados vistos na tabela a seguir.

(mL de solução de Fe^{3+}) ^a	(mL de solução de SCN^-) ^b	Absorvência em 455 nm
30,00	0	0,001
27,00	3,00	0,122
24,00	6,00	0,226
21,00	9,00	0,293
18,00	12,00	0,331
15,00	15,00	0,346
12,00	18,00	0,327
9,00	21,00	0,286
6,00	24,00	0,214
3,00	27,00	0,109
0	30,00	0,002

a. Solução de Fe^{3+} : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1,00 mM + HNO_3 10,0 mM.

b. Solução de SCN^- : KSCN 1,00 mM + HCl 15,0 mM.

FONTE: Z. D. Hill e P. MacCarthy, "Novel Approach to Job's Method", *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 162.

(a) Qual é a estequiometria da espécie $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$ predominante?

(b) Por que o pico do espectro que aparece não é tão acentuado como o da Figura 18-8?

(c) Por que uma das soluções apresenta uma concentração de 10,0 mM de ácido e a outra uma concentração de 15,0 mM de ácido?

18-15. O indicador alaranjado de xilenol (Tabela 11-3) forma um complexo com $\text{Zr}(\text{IV})$ em solução de HCl . Construa um diagrama de Job a partir dos dados da tabela vista a seguir e sugira a estequiometria do complexo (alaranjado de xilenol) $_x\text{Zr}_z$.

Fração molar de alaranjado de xilenol	Absorbância relativa em $\lambda_{\text{máx}} = 550 \text{ nm}$	Fração molar de alaranjado de xilenol	Absorbância relativa em $\lambda_{\text{máx}} = 550 \text{ nm}$
0,100	0,110	0,600	0,236
0,200	0,235	0,700	0,145
0,300	0,352	0,800	0,088
0,400	0,412	0,900	0,045
0,500	0,348		

FONTE: L. Perring e B. Bourqui, "An Alternative Method for Fluoride Determination by Ion Chromatography Using Post-Column Reaction", *Am. Lab. News Ed.*, March 2002, p. 28.

18-16. Simulando um diagrama de Job. Considere a reação $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{AB}_2$, para a qual $K = [\text{AB}_2]/[\text{A}][\text{B}]^2$. Suponha que são preparadas as seguintes misturas de A e B para uma concentração total e fixa de 10^{-4} M :

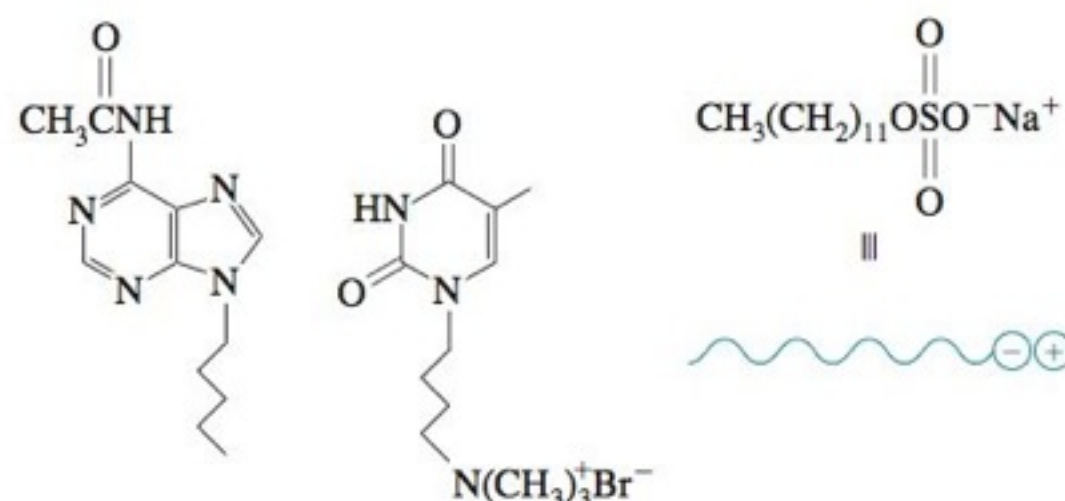
$[\text{A}]_{\text{total}} (\text{M})$	$[\text{B}]_{\text{total}} (\text{M})$	$[\text{A}]_{\text{total}} (\text{M})$	$[\text{B}]_{\text{total}} (\text{M})$
$1,00 \times 10^{-5}$	$9,00 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-5}$
$2,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$
$2,50 \times 10^{-5}$	$7,50 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-5}$
$3,00 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-5}$
$3,33 \times 10^{-5}$	$6,67 \times 10^{-5}$	$9,00 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-5}$
$4,00 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-5}$		

(a) Prepare uma planilha eletrônica para determinar a concentração de AB_2 em cada mistura para as constantes de equilíbrio $K = 10^6, 10^7$ e 10^8 . Uma boa maneira de fazermos isso é entrarmos com os valores de $[\text{A}]_{\text{total}}$ e $[\text{B}]_{\text{total}}$ nas colunas A e B, respectivamente. Em seguida, entramos com uma estimativa do valor de $[\text{AB}_2]$ na coluna C. A partir das equações de balanço de massas $[\text{A}]_{\text{total}} = [\text{A}] + [\text{AB}_2]$ e $[\text{B}]_{\text{total}} = [\text{B}] + 2[\text{AB}_2]$, podemos escrever $K = [\text{AB}_2]/[\text{A}][\text{B}]^2 = [\text{AB}_2]/([\text{A}]_{\text{total}} - [\text{AB}_2])([\text{B}]_{\text{total}} - 2[\text{AB}_2])^2$. Na coluna D, entramos com o quociente reacional $[\text{AB}_2]/[\text{A}][\text{B}]^2$. Por exemplo, a célula D2 tem a fórmula " $=\text{C2}/((\text{A2} - \text{C2})(\text{B2} - 2*\text{C2})^2)$ ". Em seguida, variamos o valor de $[\text{AB}_2]$ na célula C2 por meio da ferramenta Solver, até que o quociente reacional na célula D2 seja igual à constante de equilíbrio desejada (tal como 10^8).

(b) Prepare um gráfico pelo método da variação contínua representando valores $[\text{AB}_2]$ contra fração molar de A para cada constante de equilíbrio. Explique as formas das curvas.

18-17. Um estudo foi feito utilizando-se derivados das bases nucleotídicas do ácido desoxirribonucleico (DNA), adenina e timina, ligadas dentro de micelas (Boxe 25-1), em solução aquosa.

O dodecil sulfonato de sódio forma micelas com as terminações de cadeias hidrocarbônicas orientadas para dentro e grupos iô-

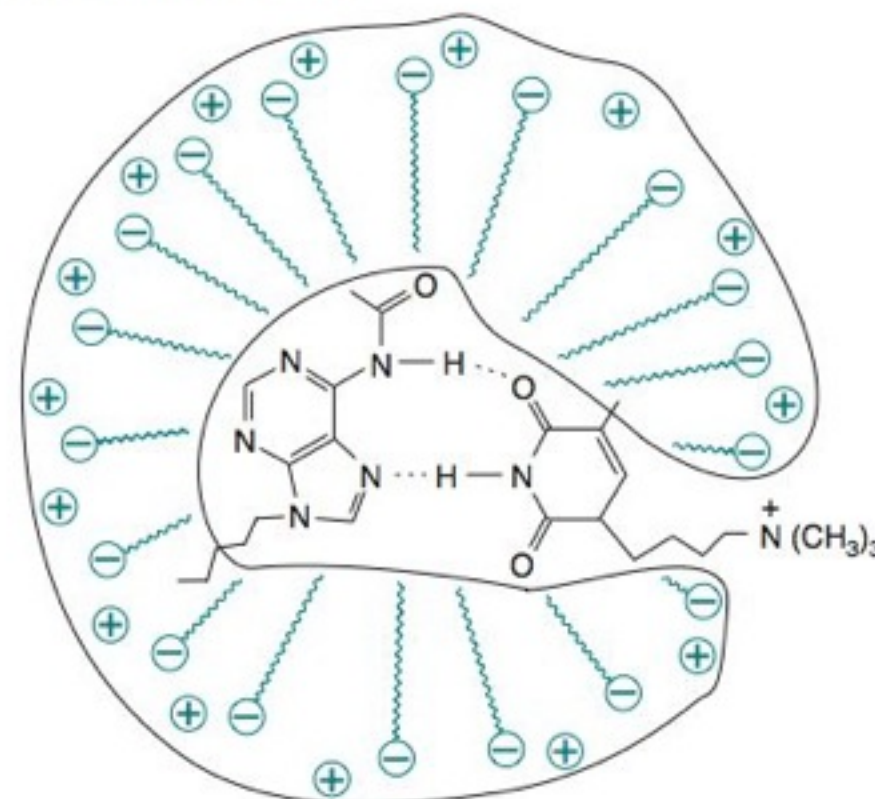


Derivado da adenina

Derivado da timina

Dodecil sulfonato de sódio

nicos expostos à água. Supõe-se que as bases podem formar um complexo, por ligação de hidrogênio 1:1, no interior da micela como elas fazem no DNA:



Par de bases ligadas, por ligações de hidrogênio, dentro da micela, com as terminações hidrocarbônicas ancorando as bases na estrutura da micela.

Para testarmos a hipótese, foram misturadas alíquotas de concentração 5,0 mM do derivado da adenina com alíquotas de concentração 5,0 mM do derivado da timina, nas proporções que vemos na tabela a seguir. Cada solução também continha solução de dodecil sulfonato de sódio 20 mM. A concentração do produto, medida por ressonância magnética nuclear, também é vista na tabela. Os resultados são coerentes com a formação de um complexo 1:1 entre as bases? Explique sua resposta.

Volume de adenina (mL)	Volume de timina (mL)	Concentração de produto (mM)
0,450	0,050	$0,118 \pm 0,009$
0,400	0,100	$0,202 \pm 0,038$
0,350	0,150	$0,265 \pm 0,021$
0,300	0,200	$0,307 \pm 0,032$
0,250	0,250	$0,312 \pm 0,060$
0,200	0,300	$0,296 \pm 0,073$
0,150	0,350	$0,260 \pm 0,122$
0,100	0,400	$0,187 \pm 0,110$
0,050	0,450	$0,103 \pm 0,104$

Luminescência e Testes Imunológicos

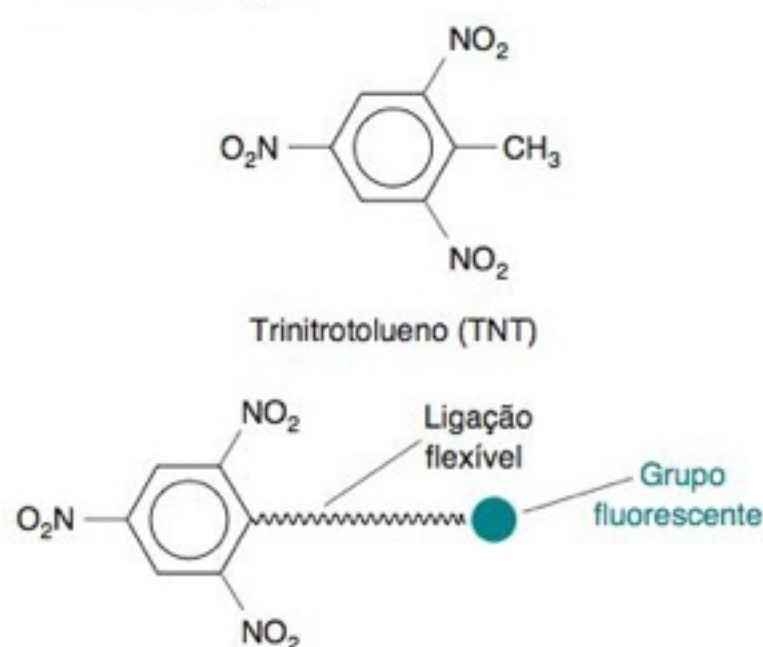
18-18. Explique o que é feito na análise por injeção de fluxo e na injeção sequencial. Qual é a principal diferença entre as duas técnicas? Qual delas é também conhecida como "laboratório em uma válvula"?

18-19. Explique como a amplificação de sinal é conseguida nos testes de enzima-ligada-a-imunoabsorvente.

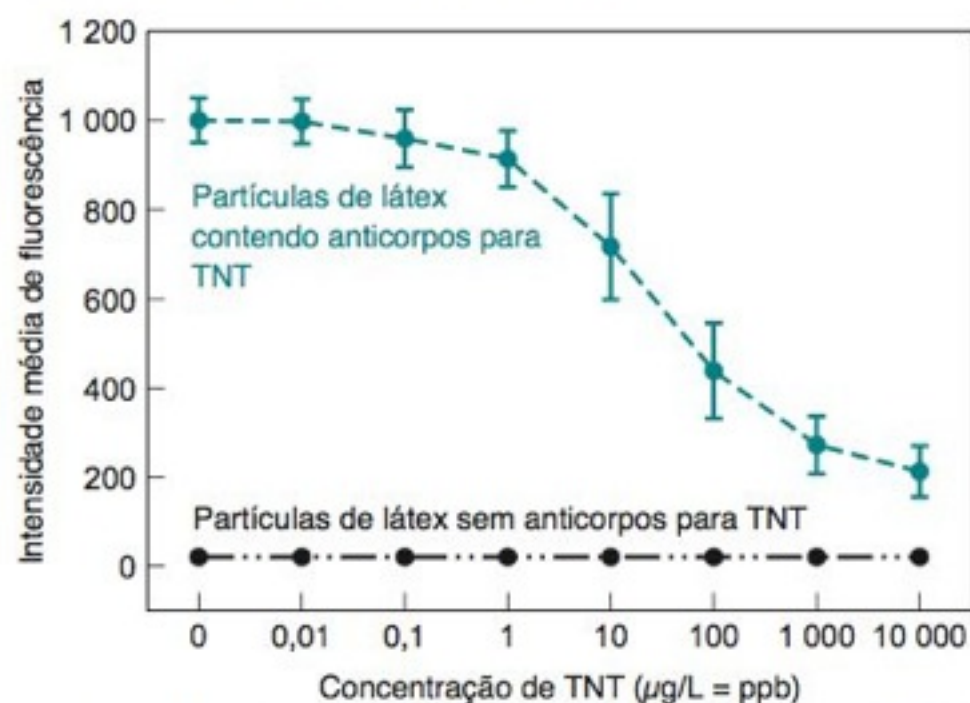
18-20. Qual é a vantagem de uma medida de emissão resolvida no tempo do Eu^{3+} em relação às medidas de fluorescência em cromóforos orgânicos?

18-21. Este problema descreve um teste imunológico (imunoensaio) para determinação de explosivos, como, por exemplo, o trinitrotolueno (TNT), em um extrato orgânico de um solo. O teste emprega um citômetro de fluxo, que conta partículas pequenas (como as células vivas) que fluem em um tubo estreito após um detector. Neste experimento, o citômetro irradia as partículas com um laser verde e mede a fluorescência oriunda de cada partícula que flui após o detector.

1. Os anticorpos que se ligam ao TNT são quimicamente ligados a contas de látex de 5 μm de diâmetro.
2. As contas são incubadas com um derivado fluorescente do TNT para saturar os anticorpos, e o excesso do derivado do TNT é removido. As contas são ressuspensas em solução aquosa de um detergente.



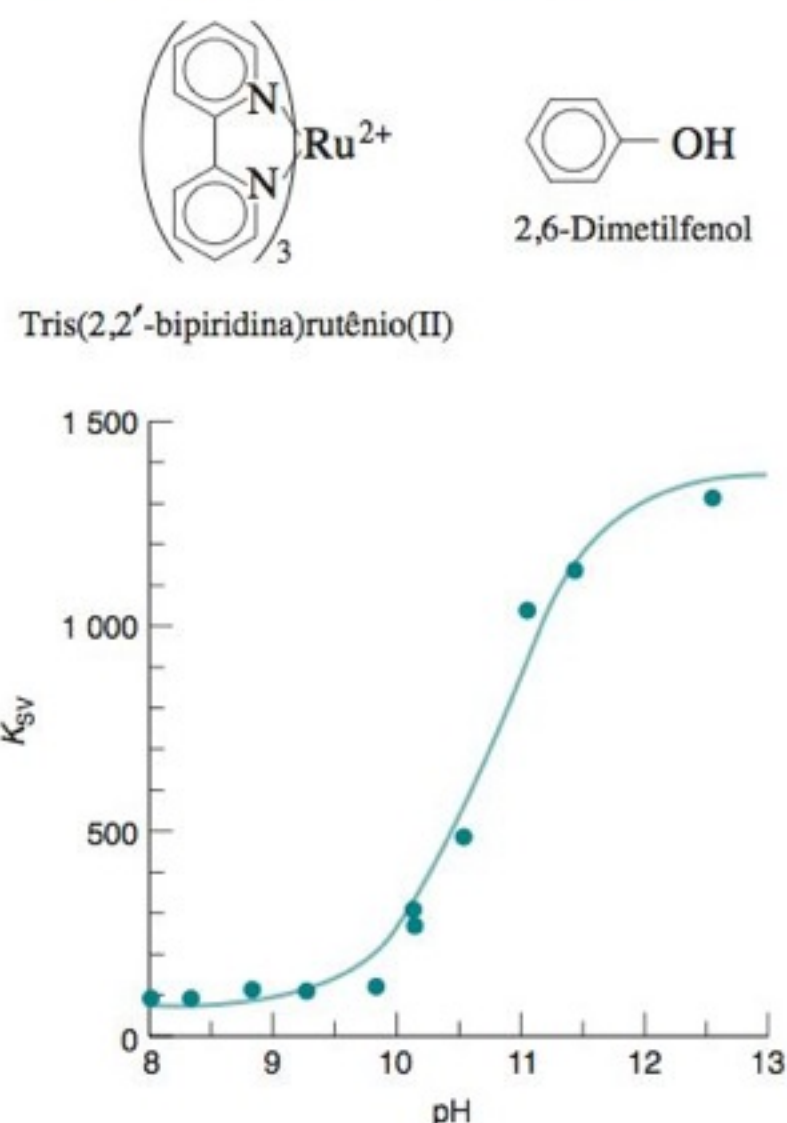
3. 5 μL da suspensão foram adicionados a 100 μL de solução da amostra ou do padrão. O TNT na amostra ou no padrão desloca parte do TNT derivatizado de suas ligações com os anticorpos. Quanto maior a concentração do TNT, maior a quantidade de TNT derivatizado que é deslocado.
4. Uma alíquota é injetada no citômetro de fluxo, que mede a fluorescência das contas individuais assim que passam pelo detector. A figura a seguir mostra as intensidades de fluorescência médias \pm desvio-padrão. O TNT pode ser quantificado em níveis na faixa de ppb a ppm.



Fluorescência de contas de anticorpos para TNT versus concentração de TNT. [De G. P. Anderson, S. C. Moreira, P. T. Charles, I. L. Medintz, E. R. Goldman, M. Zeinali e C. R. Taitt, "TNT Detection Using Multiplexed Liquid Array Displacement Immunoassays," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2279.]

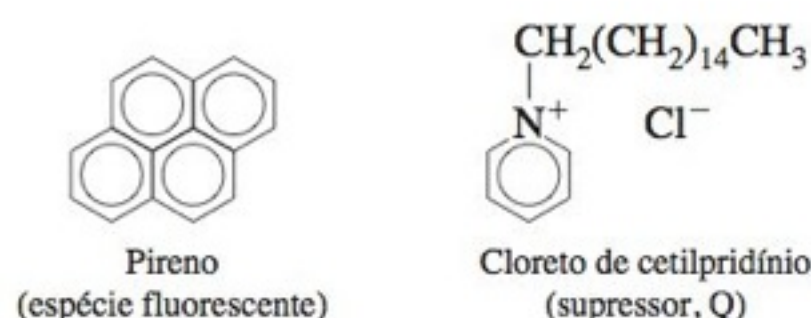
Represente por meio de figuras o estado das contas nas etapas 1, 2 e 3 e explique, com suas palavras, como esse método funciona.

18-22. O gráfico visto a seguir mostra o efeito do pH na supressão da luminescência do íon complexo tris(2,2'-dipiridina) $\text{Ru}(\text{II})$ pelo 2,6-dimetilfenol. Na ordenada, K_{sv} corresponde ao conjunto de constantes $k_q/(k_e + k_d)$ na equação de Stern-Volmer, Equação 18-25. Quanto maior o valor de K_{sv} , maior é o efeito supressor. Sugira uma explicação para a forma do gráfico e estime o valor do $\text{p}K_a$ para o 2,6-dimetilfenol.



Supressão do tris(2,2'-bipiridina)rutênio(II) pelo 2,6-dimetilfenol em função do pH. [Dados de H. Gsponer, G. A. Argüello e G. A. Argüello, "Determinations of $\text{p}K_a$ from Luminescence Quenching Data," *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 968.]

18-23. Supressão da fluorescência em micelas. Considere uma solução aquosa com alta concentração de micelas (Boxe 25-1), relativamente baixas concentrações da molécula fluorescente de pireno e um supressor (cloreto de cetilpiridínio, representado por Q), sendo que o pireno e o supressor se dissolvem nas micelas.



A supressão ocorre se o pireno e Q estiverem na mesma micela. Seja $[Q]$ a concentração total do supressor e $[M]$ a concentração das micelas. O número médio de supressores por micela é $\bar{Q} = [Q]/[M]$. Admitindo que Q está aleatoriamente distribuído entre as micelas, podemos dizer que a probabilidade de uma determinada micela ter n moléculas de Q é dada pela distribuição de Poisson:³²

$$\text{Probabilidade de existirem } n \text{ molécula de Q na micela} = P_n = \frac{\bar{Q}^n}{n!} e^{-\bar{Q}} \quad (1)$$

onde $n!$ é o fatorial de n ($= n[n-1][n-2]\dots[1]$). A probabilidade de que não existam moléculas de Q em uma micela é

$$\text{Probabilidade de existir 0 molécula de Q na micela} = \frac{Q^0}{0!} e^{-Q} = e^{-Q} \quad (2)$$

porque $0! \equiv 1$.

Sejam I_0 a intensidade de fluorescência do pireno na ausência de Q e I_Q a intensidade na presença de Q (ambas medidas na mesma concentração de micelas). O quociente I_Q/I_0 deve ser e^{-Q} que é a probabilidade de que uma micela não possua uma molécula supressora. Substituindo $Q = [Q]/[M]$, temos

$$I_Q/I_0 = e^{-Q} = e^{-[Q]/[M]} \quad (3)$$

As micelas são feitas a partir da molécula surfactante, dodecil sulfonato de sódio (mostrada no Problema 18-17). Quando o surfactante é adicionado a uma solução, nenhuma micela é formada até que seja alcançada uma concentração mínima chamada de *concentração micelar crítica* (CMC). Quando a concentração total de surfactante, $[S]$, excede a concentração crítica, o surfactante encontrado nas micelas é $[S] - [CMC]$. A concentração molar de micelas é

$$[M] = \frac{[S] - [CMC]}{N_{\text{méd}}} \quad (4)$$

onde $N_{\text{méd}}$ é o número médio de moléculas de surfactante em cada micela.

Combinando as Equações 3 e 4, tem-se uma expressão para a fluorescência em função da concentração total de supressor, $[Q]$:

$$\ln \frac{I_0}{I_Q} = \frac{[Q]N_{\text{méd}}}{[S] - [CMC]} \quad (5)$$

Medindo a intensidade de fluorescência em função de $[Q]$, com $[S]$ fixa, podemos determinar o número médio de moléculas de S por micela se soubermos a concentração micelar crítica (que é medida de maneira independente em soluções de S). A tabela vista a seguir dá os dados para a solução de pireno 3,8 mM em uma solução micelar com uma concentração total de dodecil sulfonato de sódio, $[S] = 20,8$ mM.

Q(μM)	I_0/I_Q	Q(μM)	I_0/I_Q	Q(μM)	I_0/I_Q
0	1	158	2,03	316	4,04
53	1,28	210	2,60	366	5,02
105	1,61	262	3,30	418	6,32

FONTE: M. F. R. Prieto, M. C. R. Rodríguez, M. M. Gonzáles, A. M. R. Rodríguez e J. C. M. Fernández, "Fluorescence Quenching in Microheterogeneous Media", *J. Chem. Ed.* **1995**, 72, 662.

(a) Se as micelas não estiverem presentes, espera-se que a supressão obedeça à Equação de Stern-Volmer (18-25). Mostre que o gráfico de I_0/I_Q contra $[Q]$ não é linear.

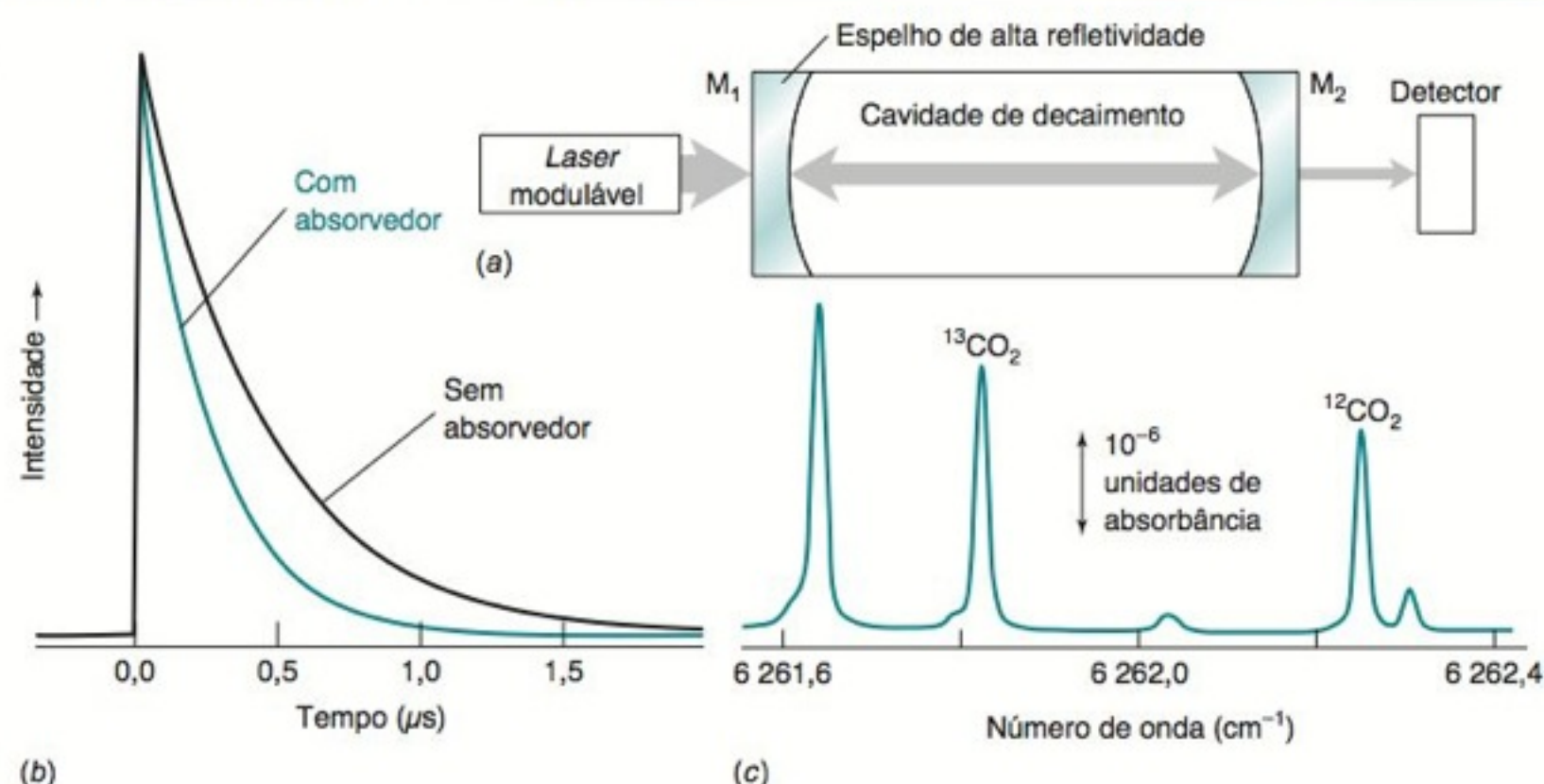
(b) A concentração micelar crítica é 8,1 mM. Prepare um gráfico de $\ln(I_0/I_Q)$ contra $[Q]$. Use a Equação 5 para determinar $N_{\text{méd}}$, o número médio de moléculas de dodecil.

(c) Determine a concentração de micelas, $[M]$, e o número médio de moléculas de Q por micela, \bar{Q} , quando $[Q] = 0,200$ mM.

(d) Calcule as frações de micelas contendo 0, 1 e 2 moléculas de Q quando $[Q] = 0,200$ mM.

ESPECTROSCOPIA DE DECAIMENTO EM CAVIDADE: VOCÊ TEM ÚLCERA?

Espectro de decaimento em cavidade de CO_2 em uma pressão de ~ 3 mbar, que é semelhante à concentração na respiração humana. [De E. R. Crosson, K. N. Ricci, B. A. Richman, F. C. Chilese, T. G. Owano, R. A. Provencal, M. W. Todd, J. Glasser, A. A. Kachanov, B. A. Paldus, T. G. Spence e R. N. Zare, "Stable Isotope Ratios Using Cavity Ring-Down Spectroscopy: Determination of $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ for Carbon Dioxide in Human Breath", *Anal. Chem.* 2002, 74, 2003.]



A espectroscopia de decaimento em cavidade pode medir absorbâncias muito baixas, da ordem de $\sim 10^{-6}$, e tem potencial para ser utilizada em detectores sensíveis em cromatografia.¹ Na parte (a) da figura a seguir, um pulso de *laser* é direcionado para uma cavidade que possui espelhos em ambas as suas extremidades. Tendo o espelho uma refletividade de 99,98%, então somente 0,02% da intensidade do *laser* passa pelo espelho M_1 e entra na cavidade. A fonte do *laser* é desligada, e a radiação no interior da cavidade é refletida à frente e de volta seguidamente, perdendo 0,02% de sua intensidade cada vez que incide em um dos espelhos. Um detector posicionado fora da cavidade e atrás do espelho M_2 mede a radiação que sai da cavidade, passando através do espelho M_2 . O gráfico na parte (b) mostra o decaimento do sinal proveniente da cavidade contendo um líquido não absorvedor. Se uma espécie absorvedora está presente, o decaimento é mais rápido em virtude da perda de intensidade do sinal devido à absorção pela amostra durante cada passagem da radiação entre os espelhos. A diferença do tempo de decaimento do sinal com e sem a espécie absorvedora fornece uma medida da absorbância. O caminho óptico efetivo é $\sim 10^3$ vezes o comprimento da cavidade, uma vez que a radiação passa cerca de 10^3 vezes entre os espelhos durante a medição. Um espectrômetro de decaimento em cavidade comercial para medida de isótopos de gases, tais como CO_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , HF , H_2CO e C_2H_4 , tem um caminho óptico efetivo de aproximadamente 20 km.²

O espectro apresentado na parte (c) da figura mostra a absorbância medida para $\text{CO}_2(\text{g})$ que contém a mistura isotópica natural de 98,9% de ^{12}C e 1,1% de ^{13}C . Os picos do espectro são originados de transições entre níveis rotacionais de dois estados vibracionais. A região espectral foi escolhida para incluir uma absorção intensa do $^{13}\text{CO}_2$ e uma absorção fraca do $^{12}\text{CO}_2$, de modo que as intensidades dos picos isotópicos fossem semelhantes. Cada ponto do espectro foi obtido através da variação da frequência do *laser*.

As áreas dos picos do $^{13}\text{CO}_2$ e do $^{12}\text{CO}_2$ obtidos da respiração humana foram utilizadas para determinar se um paciente estava infectado por *Helicobacter pylori*, uma bactéria que causa úlcera. Após a ingestão de ^{13}C -ureia, a bactéria *H. pylori* converte ^{13}C -ureia em $^{13}\text{CO}_2$, que é detectado na respiração do paciente. A relação $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ na respiração de uma pessoa infectada aumenta de 1-5% enquanto a relação para uma pessoa não infectada permanece constante dentro de uma variação de 0,1%.

Transmitância: $T = P/P_0$
Absorbância: $A = -\log T = \epsilon bc$
 ϵ = absorvidade molar
 b = caminho óptico
 c = concentração

A Figura 17-4 mostrou as características essenciais de um *espectrofotômetro de feixe simples*. A radiação, proveniente de uma *fonte*, é separada em pequenos intervalos de comprimento de onda por um *monocromador*, passa através de uma amostra e é medida por um *detector*. Medimos, inicialmente, a *irradiância* (P_0 , watts/m^2) que atinge

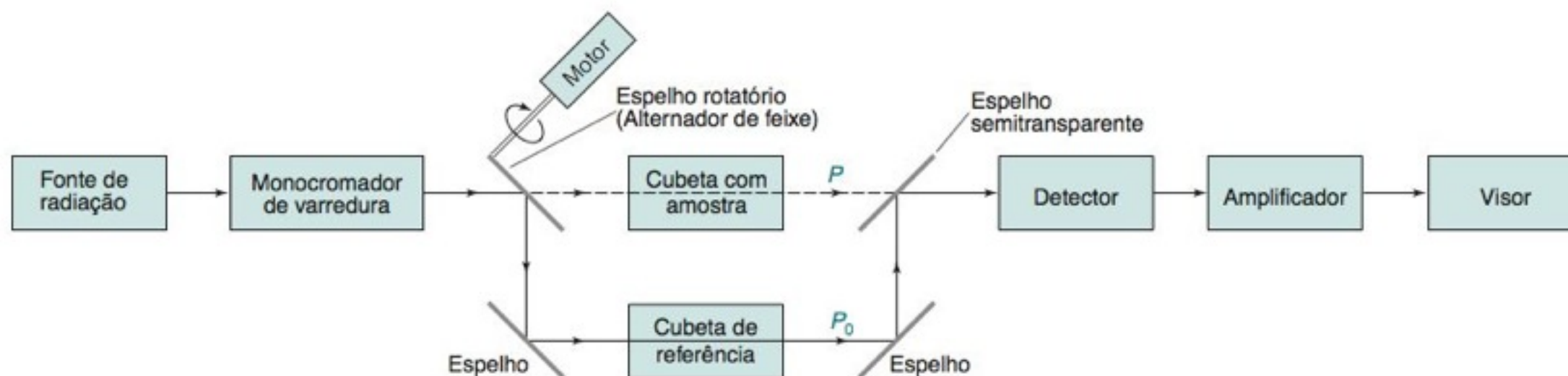


FIGURA 19-1 Diagrama esquemático de um espectrofotômetro de varredura com feixe duplo. Um espelho rotatório permite que a radiação incidente passe de maneira alternada pelas cubetas que contêm a amostra e a referência.

o detector, usando uma célula com a *referência* (um branco que pode ser um solvente ou um reagente), que é colocada no compartimento da amostra. Quando a referência é substituída pela amostra de interesse, normalmente parte da radiação é absorvida, e a energia radiante que atinge o detector (P) é menor que P_0 . A razão P/P_0 , que é um número entre 0 e 1, é a *transmitância* (T). A *absorbância*, que é proporcional à concentração, é dada por $A = \log P_0/P = -\log T$.

Um espectrofotômetro de feixe simples não é cômodo, pois a amostra e a referência têm que ser colocadas alternadamente no caminho do único feixe de radiação. Para medidas em diferentes comprimentos de onda, devemos medir a referência a cada comprimento de onda. Um instrumento de feixe simples não é adequado para medidas de absorbância em função do tempo, como, por exemplo, em experimentos de cinética química, pois tanto a intensidade da fonte de radiação quanto a resposta do detector apresentam pequenas variações.

A Figura 19-1 mostra, esquematicamente, um *espectrofotômetro de feixe duplo*, no qual a radiação, direcionada por um espelho rotatório (o *alternador de feixe*), passa alternadamente através da amostra e da referência. Quando a radiação passa pela amostra, o detector mede a irradiância P . Quando o alternador faz a radiação passar através da referência, o detector mede P_0 . O feixe passa alternadamente através da amostra e da referência várias vezes a cada segundo, e o instrumento compara automaticamente P e P_0 de modo a obter a transmitância e a absorbância. Esse procedimento permite a correção automática para as variações na intensidade da fonte e na resposta do detector com o tempo e com o valor de comprimento de onda, porque as intensidades de radiação que emergem das duas cubetas (da amostra e da referência) são comparadas muito frequentemente. A maioria dos espectrofotômetros com qualidade para aplicação em pesquisa permite uma varredura automática do espectro em termos de comprimento de onda e o registro contínuo da absorbância contra comprimento de onda.

Um procedimento de rotina, em espectrofotômetros de duplo feixe, é obter inicialmente um espectro de *linha base* usando-se a solução de referência em ambas as cubetas. O valor da absorbância da linha base, em cada comprimento de onda, é então subtraído do valor da absorbância medido para a amostra, de modo a obter-se o valor real da absorbância da amostra em cada comprimento de onda.

Um espectrofotômetro ultravioleta-visível de duplo feixe é visto na Figura 19-2. A radiação, correspondente à região do visível provém de uma lâmpada incandescente com filamento de tungstênio e bulbo de quartzo, contendo uma atmosfera rarefeita de halogênio (uma lâmpada de tungstênio-halogênio semelhante às lâmpadas halógenas, usadas em faróis de automóvel). Na região do ultravioleta, a fonte é uma lâmpada de descarga elétrica de deutério, que emite na faixa espectral de 200 a 400 nm. Apenas uma das lâmpadas é usada de cada vez. A rede de difração 1 seleciona uma faixa estreita de comprimentos de onda para incidir no monocromador. Este, por sua vez, estreita ainda mais a faixa de comprimentos de onda que passarão através da amostra. Após ser alternado e transmitido através da amostra e da referência, o sinal é detectado por uma *fotomultiplicadora* (um *tubo fotomultiplicador*), que produz uma corrente elétrica proporcional à intensidade da irradiância. A Figura 19-3 mostra um espectrofotômetro de duplo feixe com qualidade para aplicação em pesquisa. Vamos descrever agora, de forma mais detalhada, os componentes do espectrofotômetro.

19-1 Lâmpadas e Lasers: Fontes de Radiação

Uma *lâmpada de tungstênio* é uma excelente fonte de radiação contínua na região do visível e do infravermelho próximo. Um filamento de tungstênio opera, normalmente, em uma temperatura próxima de 3 000 K e produz radiação útil na faixa de 320 a 2 500 nm (Figura 19-4). Essa faixa cobre toda a região visível e parte das regiões infravermelha e ultravioleta. A espectroscopia na região ultravioleta utiliza normalmente uma *lâmpada de deu-*

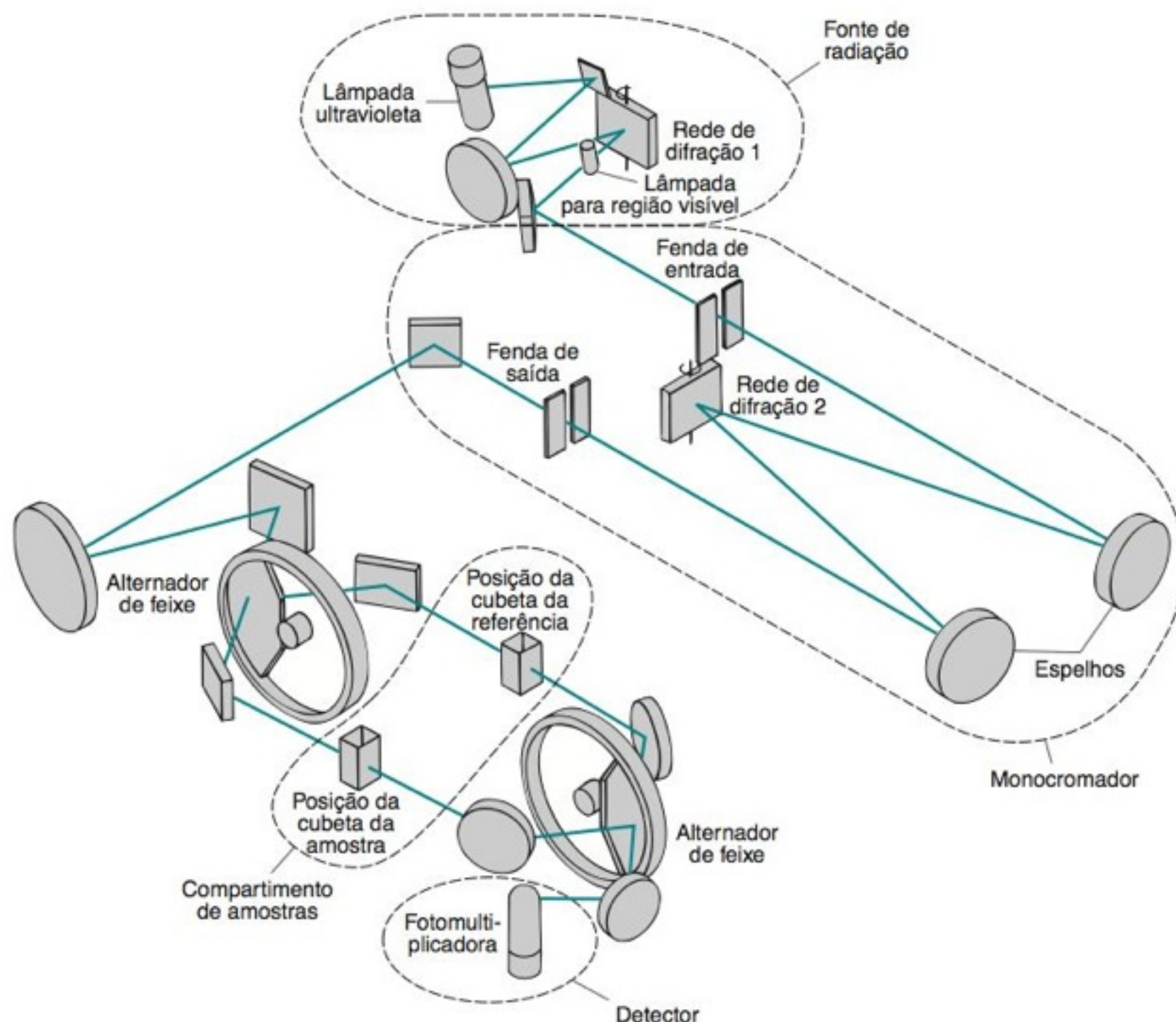
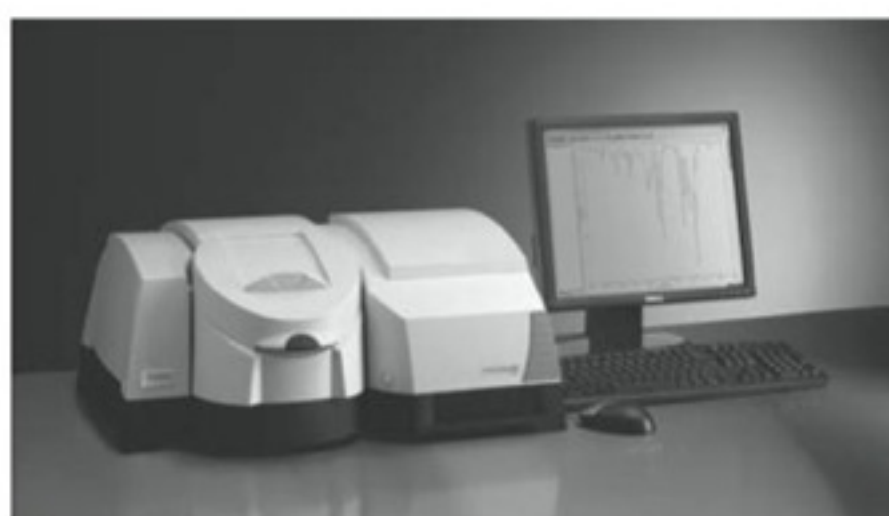


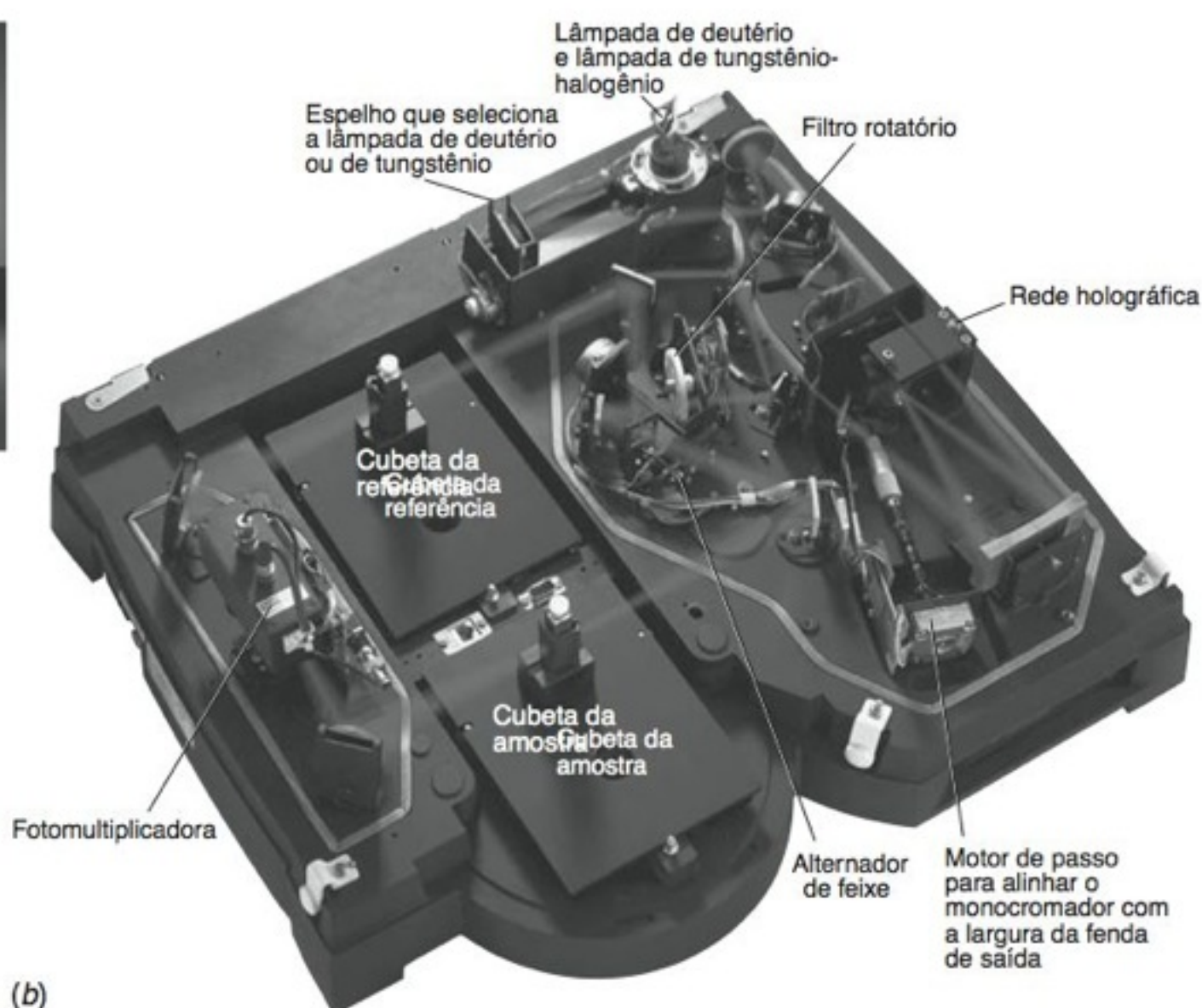
FIGURA 19-2 Diagrama esquemático do banco óptico do espectrofotômetro ultravioleta-visível de duplo feixe Varian Cary 3E. [Cortesia de Varian Australia Pty. Ltd., Victoria, Austrália.]

tério na qual uma descarga elétrica provoca a dissociação do D_2 e a emissão de radiação ultravioleta de 110 a 400 nm (Figura 19-4). Em um espectrofotômetro ultravioleta-visível típico, a troca entre as lâmpadas de deutério e tungstênio é feita em torno de 360 nm, de forma que esteja sempre sendo usada a fonte mais intensa. Para as regiões visível e ultravioleta também são muito utilizadas lâmpadas de descarga elétrica cheias com vapor de mercúrio (Boxe 17-2) ou gás xenônio. Diodos emissores de radiação fornecem faixas estreitas de comprimentos de onda nas regiões do visível e infravermelho próximo (junto à região do visível).³



(a)

FIGURA 19-3 (a) Espectrofotômetro ultravioleta-visível de duplo feixe Thermo Scientific Varian Evolution 600. (b) Banco óptico do Evolution 600 mostrando o aspecto dos componentes. [Cortesia de Thermo Fisher Scientific, Madison, WI.]



(b)

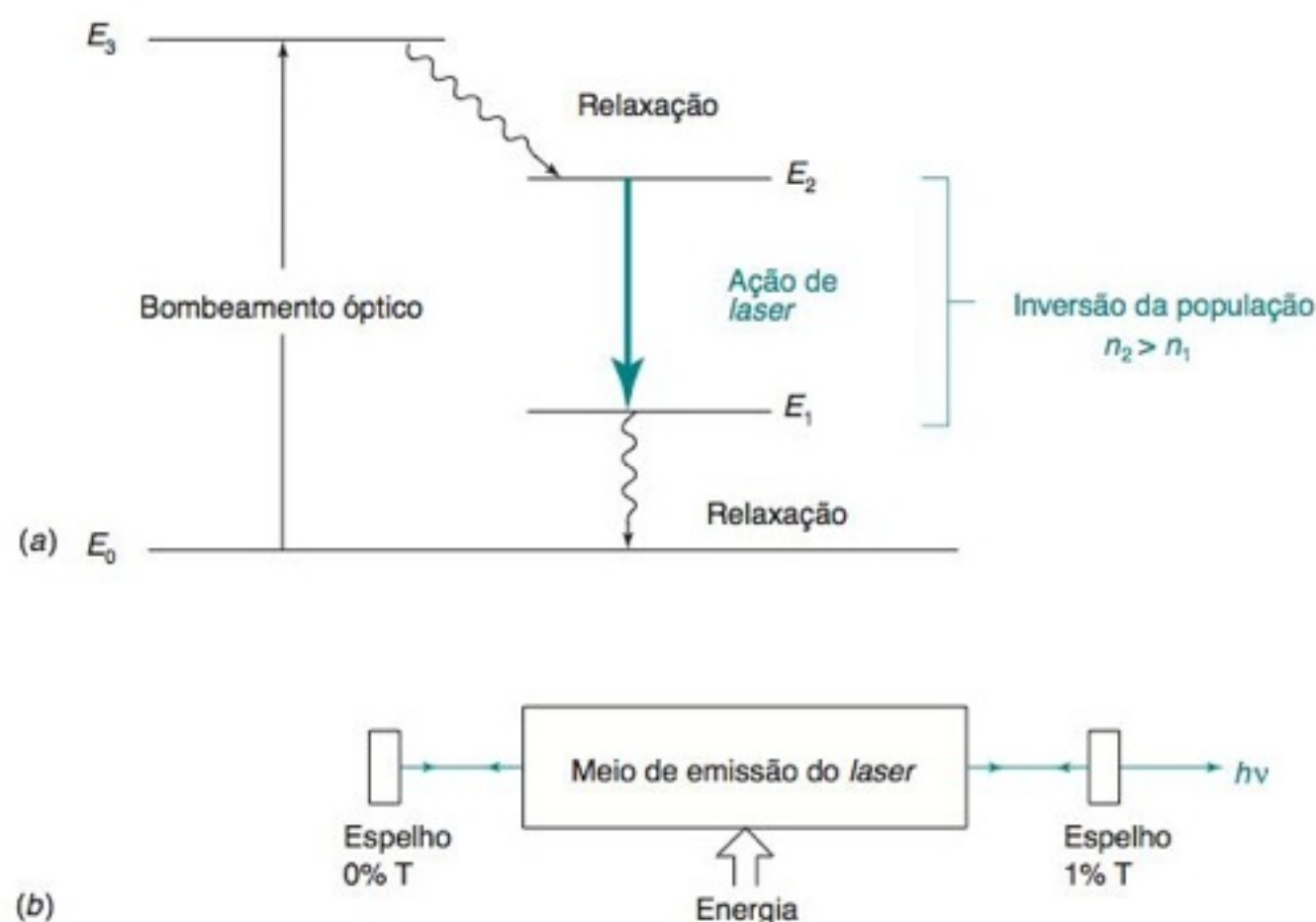
A radiação infravermelha na faixa de $4\,000$ a 200 cm^{-1} é normalmente obtida a partir de um *global*, que é um cilindro de carvão de silício, aquecido próximo a $1\,500\text{ K}$ devido a passagem de uma corrente elétrica. O global emite radiação com praticamente o mesmo espectro de um *corpo negro* a $1\,000\text{ K}$ (Boxe 19-1).

Os *lasers* emitem radiação em linhas (raias) isoladas, onde cada uma das linhas corresponde a um único comprimento de onda. Este comportamento permite uma série de diferentes aplicações. Um *laser* emitindo um comprimento de onda de $3\text{ }\mu\text{m}$, possui uma **largura de banda** (uma faixa de comprimentos de onda) de 3×10^{-14} a $3 \times 10^{-8}\text{ }\mu\text{m}$. A largura de banda é medida onde a energia cai para a metade de seu valor máximo. O brilho da radiação emitida por um *laser* de baixa energia, em seu comprimento de onda de emissão, é 10^{13} vezes maior do que o comprimento de onda mais brilhante (amarelo) do Sol. (Entretanto, o brilho total da radiação emitida pelo Sol é muito maior que o do *laser*, pois o Sol emite todos os comprimentos de onda enquanto o *laser* emite apenas em uma faixa bem estreita.) A divergência angular de um feixe de *laser*, em relação a sua direção de propagação, é normalmente menor que $0,05^\circ$, uma propriedade que nos permite iluminar um pequeno alvo. A radiação proveniente de um *laser* é normalmente *plano polarizada*, com o campo elétrico oscilando em um plano perpendicular à sua direção de propagação (Figura 17-1). Outra característica importante da radiação proveniente de um *laser* é que ela é *coerente*, o que significa que todas as ondas que emergem do *laser* oscilam em fase.

Uma condição necessária para o funcionamento de um *laser* é a *inversão da população*, em que um estado de maior energia tem uma população maior, n , que um estado de menor energia no meio onde se produz a radiação *laser*. Na Figura 19-5a, essa condição ocorre quando a população do estado E_2 excede a de E_1 . As moléculas no estado fundamental E_0 , do meio onde se produz a radiação *laser*, são *bombeadas* para o estado excitado E_3 por meio de radiação de banda larga produzida por uma lâmpada potente ou por uma descarga elétrica. As moléculas no estado E_3 rapidamente relaxam para E_2 , que possui um tempo de vida relativamente longo. Após uma molécula no estado E_2 decair para o estado E_1 , ela rapidamente relaxa para o estado fundamental, E_0 (mantendo assim a população do estado E_2 maior que a população do estado E_1).

Um fóton, com uma energia que corresponde exatamente à diferença de energia entre dois estados, pode ser absorvido, fazendo com que a molécula passe a um estado excitado. Alternativamente, o mesmo fóton pode estimular a molécula excitada a emitir um fóton e retornar ao estado de menor energia. Este processo é chamado de *emissão estimulada*. Quando um fóton emitido por uma molécula, que decai do estado E_2 para o estado E_1 , colide com uma outra molécula em E_2 , um segundo fóton pode ser emitido com a mesma fase e polarização do fóton incidente. Se houver uma inversão de população ($n_2 > n_1$), um único fóton estimula a emissão de vários outros fótons ao se deslocar através do *laser*.

A Figura 19-5b mostra os componentes essenciais de um *laser*. Um bombeamento de energia através da lateral do meio, onde ocorre a produção da radiação *laser*, dá origem à inversão de população. Uma das extremidades da cavidade *laser* é um espelho que reflete toda a radiação (0% de transmitância). A outra extremidade é um espelho parcialmente transparente (1% de transmitância), que reflete a maior parte da radiação. Os fótons com energia $E_2 - E_1$, que se movimentam de um lado para o outro entre os dois espelhos, estimulam uma avalanche de novos fótons. A pequena fração de radiação que passa pelo espelho parcialmente transparente à direita, corresponde ao rendimento útil do *laser*.



Cautela A radiação ultravioleta é muito prejudicial aos olhos quando eles não estão protegidos. Nunca olhe para uma fonte de radiação ultravioleta sem usar uma proteção adequada.

Propriedades da radiação produzida por um laser:

monocromática:	um único comprimento de onda
extremamente brilhante:	alta energia em um determinado comprimento de onda
colimada:	raios paralelos
polarizada:	o campo elétrico das ondas oscila em apenas em um plano
coerente:	todas as ondas encontram-se em fase

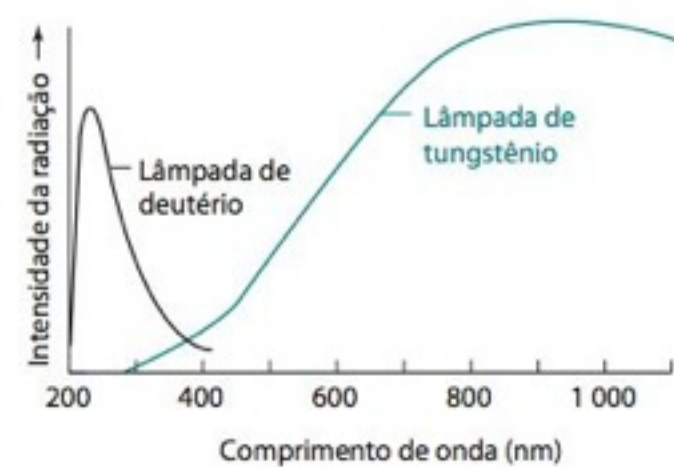


FIGURA 19-4 Intensidade de uma lâmpada de filamento de tungstênio a $3\,200\text{ K}$ e de uma lâmpada de deutério.

FIGURA 19-5 (a) Diagrama de níveis de energia ilustrando o princípio de operação de um *laser*. (b) Componentes básicos de um *laser*. A inversão de população é criada no meio onde se produz a radiação *laser*. A energia necessária para bombear pode ser obtida a partir de lâmpadas intensas ou por descargas elétricas.

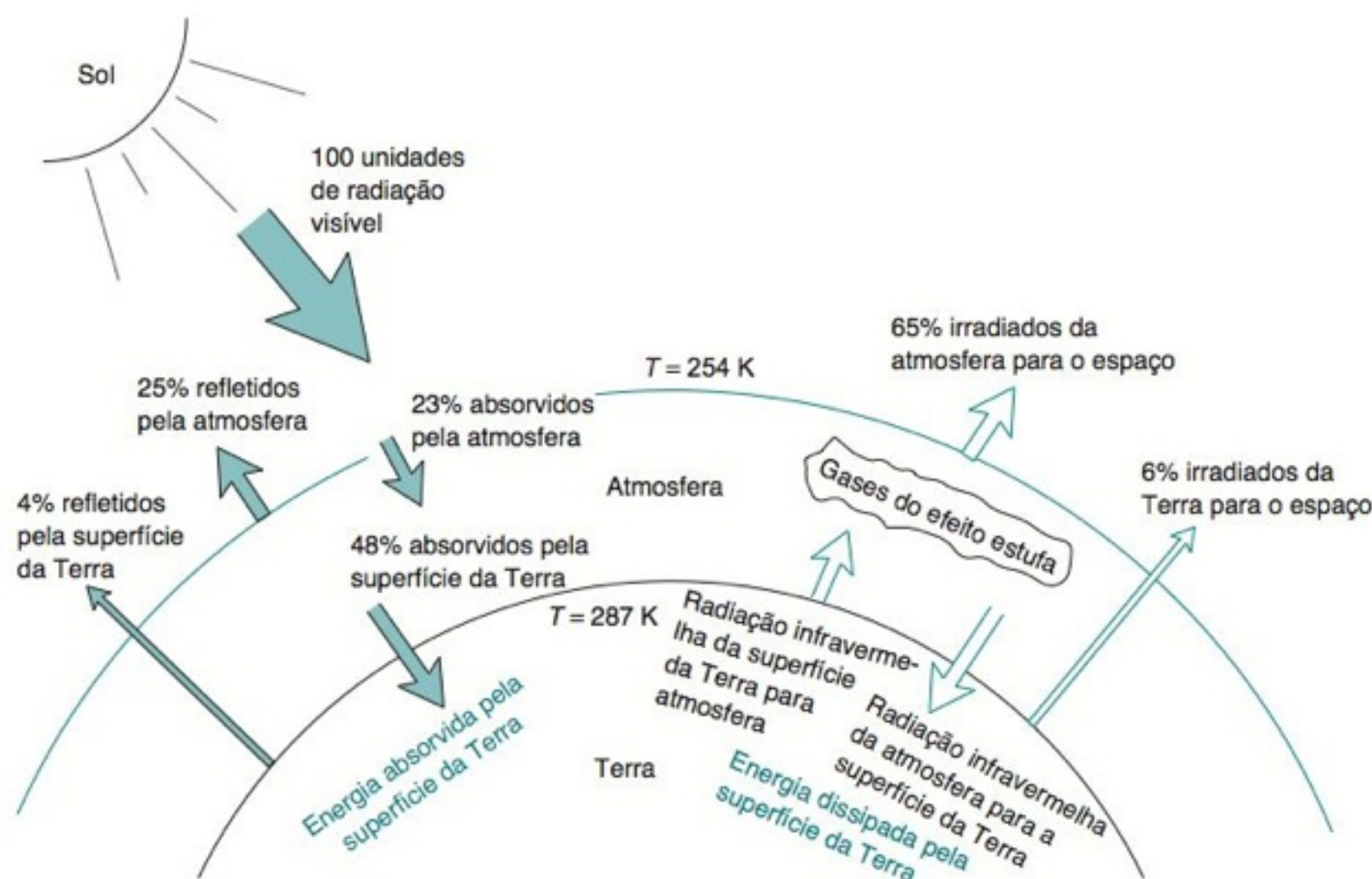
Quando um objeto é aquecido, ele emite radiação e fica incandescente. Mesmo à temperatura ambiente, os objetos emitem radiação na faixa do infravermelho. Suponhamos uma esfera oca, cuja superfície interna é perfeitamente negra. Isto é, esta superfície é capaz de absorver toda a radiação que incide sobre ela. Se a temperatura da esfera for constante, ela tem que emitir a mesma quantidade de radiação que absorve, ou sua temperatura aumentaria. Se um pequeno orifício fosse feito na parede da esfera, observaríamos que a radiação que escapa tem uma distribuição espectral contínua. O objeto que descrevemos é conhecido como um *corpo negro* e a sua radiação é chamada de **radiação de corpo negro**. Objetos reais, como, por exemplo, um filamento de tungstênio de uma lâmpada incandescente, apresentam uma emissão espectral parecida com a de um corpo negro ideal.

A potência emitida por uma região superficial de um objeto dividida pela área da superfície emissora é chamada de *excitância* (ou *emitância*), M . Para um corpo negro, a excitância é dada por

$$M = \sigma T^4$$

em que σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,669 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$). Um corpo negro cuja temperatura é de 1 000 K irradia $5,67 \times 10^4$ watts por metro quadrado de área superficial. Se o valor da temperatura dobra, a excitância aumenta de $2^4 = 16$ vezes.

O gráfico visto a seguir mostra que a emissão do corpo negro máxima para um objeto em uma temperatura próxima a 300 K ocorre na região do infravermelho (em valores de comprimentos de onda de $\sim 10 \mu\text{m}$). A superfície do Sol comporta-se como se fosse um corpo negro com uma temperatura próxima a 5 800 K, emitindo, principalmente, radiação na região do *visível* (em valores de comprimentos de onda de $\sim 0,5 \mu\text{m} = 500 \text{ nm}$).



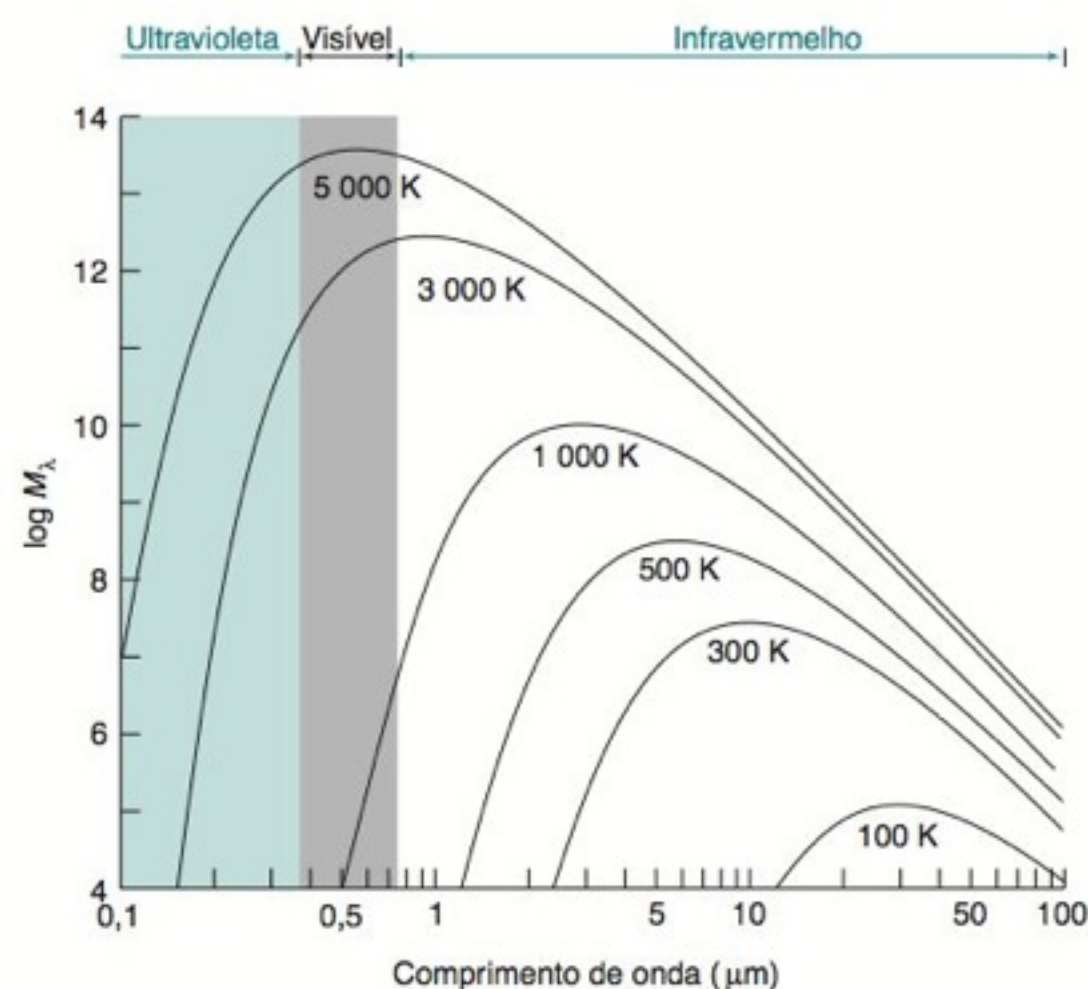
Balanço entre a energia que incide sobre a Terra oriunda do Sol e a energia que é irradiada de volta ao espaço. A troca de radiação infravermelha entre a superfície da Terra e a sua atmosfera torna a superfície terrestre 33 K mais quente do que a parte superior da atmosfera.

Um *laser* de hélio-neônio é uma fonte de luz vermelha bastante comum, com um comprimento de onda de 632,8 nm e uma potência de saída de 0,1-25 mW. Uma descarga elétrica excita os átomos de hélio para o estado E_3 na Figura 19-5. Os átomos de hélio no estado excitado transferem energia ao colidirem com os átomos de neônio, excitando este último para o estado E_2 . A alta concentração de hélio e o intenso bombeamento de origem elétrica criam uma inversão de população entre os átomos de neônio.

Em um *laser de diodo*, a inversão de população de portadores de carga em um semicondutor é promovida por um campo elétrico muito intenso através de uma junção *pn* no GaAs,⁷ GaN,⁸ ou em compostos como $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Normalmente, os *lasers* de diodo disponíveis operam na faixa de 360 a 1 550 nm.

19-2 Monocromadores

Um **monocromador** dispersa a radiação nos comprimentos de onda que a compõem e seleciona uma faixa estreita de comprimentos de onda para passar pela amostra ou pelo detector. O monocromador na Figura 19-2 consiste em duas fendas, uma para a entrada e a



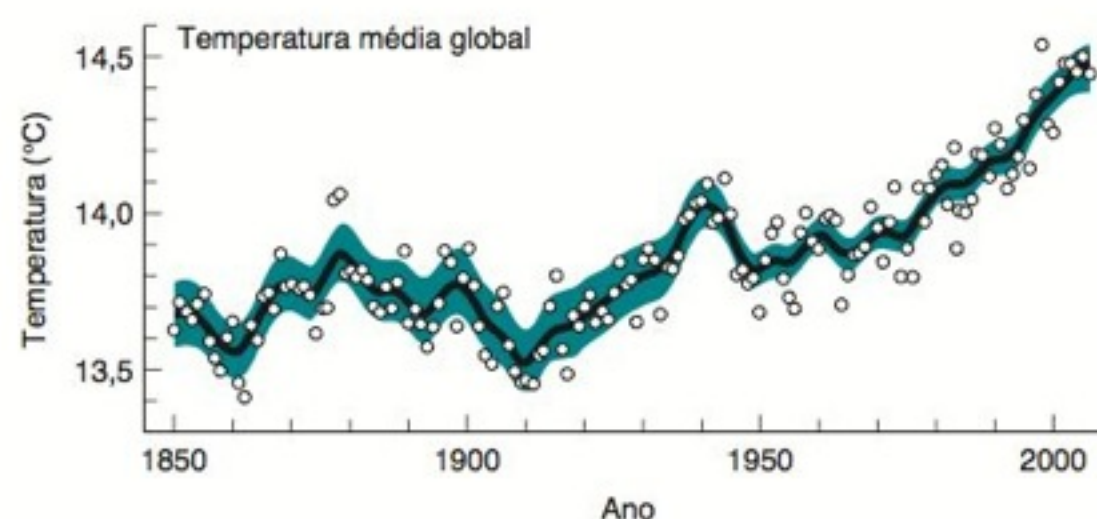
Distribuição espectral da radiação de corpo negro. As escalas de ambos os eixos são logarítmicas. A família de curvas é conhecida como a *distribuição de Planck*. Este nome é devido ao físico alemão Max Planck (1858-1947), que enunciou, em 1900, a lei que rege a distribuição espectral da radiação do corpo negro baseada na hipótese de que a energia eletromagnética pode ser emitida somente de forma discreta (em quanta de energia). Planck recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1918.

Do fluxo solar de $1\,368\text{ W/m}^2$ que alcança a atmosfera superior, 23% são absorvidos pela atmosfera e 25% são refletidos de volta para o espaço. A superfície da Terra absorve 48% do fluxo solar e reflete 4%. A radiação que atinge a Terra é apenas suficiente para manter a temperatura de sua superfície em 254 K, temperatura que não permitiria a existência de vida como a conhecemos. Por que a temperatura média da superfície terrestre permanece no valor agradável de 287 K?

As curvas da radiação do corpo negro nos mostram que a superfície da Terra irradia principalmente radiação *infravermelha*, em vez de radiação na faixa do visível. Embora a atmosfera seja transparente à radiação visível incidente, ela absorve fortemente a radiação infravermelha dissipada pela

superfície da Terra. Os principais absorvedores, chamados *gases do efeito estufa*, são a água⁴ e o CO_2 , e, em menor extensão, o O_3 , o CH_4 , os clorofluorcarbonos e o N_2O . A radiação emitida pela superfície da Terra é absorvida pela atmosfera, e parte dela é irradiada de volta para a superfície. A atmosfera comporta-se como uma manta isolante, mantendo a temperatura da superfície terrestre 33 K mais quente do que a temperatura da atmosfera superior.⁵

As atividades humanas, desde o início da Revolução Industrial, aumentaram os níveis de dióxido de carbono na atmosfera devido a queima de combustíveis fósseis. Em relação às condições pré-industriais, estimou-se que o CO_2 em 2005 contribuiu com um adicional de $1,7\text{ W/m}^2$ de aquecimento radiativo da superfície da Terra.⁶ O CO_2 é a maior fonte antropogênica de aquecimento radiativo. O gráfico visto a seguir mostra que a superfície da Terra estava $\sim 0,8^\circ\text{C}$ mais quente em 2000-2005 do que em 1850-1899.⁶ Serão desastrosas as mudanças climáticas? Existirão compensações ambientais, que irão minimizar as mudanças de temperatura? Não podemos responder a essas perguntas de maneira precisa, porém, a prudência nos sugere que devemos tentar evitar que ocorram essas grandes mudanças na nossa atmosfera.



Estimativa da temperatura global baseada em dados indiretos, como a análise dos anéis de troncos de árvores e razões isotópicas em sedimentos e amostras coletadas em colunas estatigráficas de gelo. Os anos 1990 foram a década mais quente no último milênio. [De Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.⁶ Veja também M. E. Mann e P. D. Jones, "Global Surface Temperatures over the Past Two Millennia", *Geophys. Res. Lett.* **2003**, 30, 1820.]

outra para a saída da radiação, espelhos e uma *rede de difração* para dispersar a radiação. Os instrumentos mais antigos usavam *prismas* no lugar da rede de difração.

Redes de Difração⁹

Uma **rede de difração** é um componente óptico que opera por reflexão ou transmissão de radiação com uma série de ranhuras impressas em sua superfície, bem próximas umas das outras. Quando a radiação é refletida ou transmitida pela rede, cada linha se comporta como uma fonte independente de radiação. Diferentes comprimentos de onda da radiação são refletidos ou transmitidos pela rede em ângulos diferentes (Prancha 12 do Encarte em Cores). A mudança de direção dos raios de radiação, provocada pela rede, é denominada **difração**. (A mudança de direção dos raios de radiação por meio de um prisma, ou por meio de uma lente, é chamada de *refração* e é discutida na Seção 19-4.)

No monocromador de rede, na Figura 19-6, a radiação *policromática* proveniente da fenda de entrada é *colimada* (forma-se um feixe de raios paralelos) por um espelho côncavo. Esses raios atingem uma rede de difração, onde os componentes da radiação, correspondentes a diferentes comprimentos de onda, são difratados em diferentes ângulos.

Rede: dispositivo óptico onde existem ranhuras espaçadas de maneira próxima

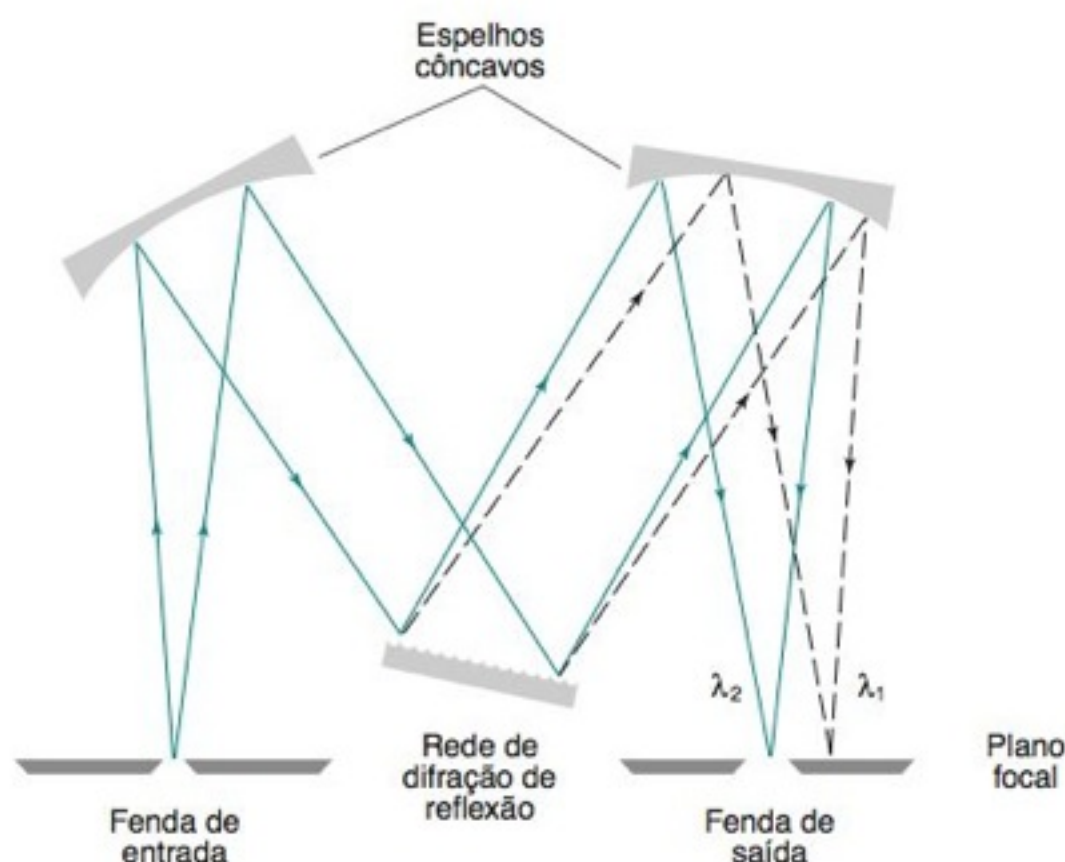
Difração: mudança de direção da radiação causada por uma rede

Refração: mudança de direção da radiação causada por um prisma ou uma lente

Policromático: vários comprimentos de onda

Monocromático: um único comprimento de onda

FIGURA 19-6 Monocromador de rede Czerny-Turner.



A radiação difratada incide então em um segundo espelho côncavo, que focaliza cada comprimento de onda em um ponto diferente do plano focal. A orientação da rede de difração direciona somente uma estreita faixa de comprimentos de onda na direção da fenda de saída do monocromador. A rotação da rede permite que comprimentos de onda diferentes passem através da fenda de saída.

A rede de difração da Figura 19-7 é formada por uma série de ranhuras paralelas muito próximas, separadas por uma mesma distância d . A rede é recoberta com alumínio para torná-la refletora. Em cima do depósito de alumínio existe uma fina camada protetora de sílica (SiO_2) a fim de proteger a superfície metálica da oxidação, que reduziria a sua capacidade de reflexão. Quando a radiação é refletida a partir da rede, cada ranhura se comporta como uma nova fonte de radiação. Quando raios de radiação adjacentes estão em fase eles se intensificam entre si. Quando não estão em fase, eles se cancelam, parcialmente ou completamente, entre si (Figura 19-8).

Consideremos os raios incidente e emergente vistos na Figura 19-7. A interferência completamente construtiva ocorre quando a diferença na distância percorrida pela radiação nos dois caminhos é um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação. A diferença de percurso é igual à distância $a - b$ na Figura 19-7. A interferência construtiva ocorre se

$$n\lambda = a - b \quad (19-1)$$

onde a ordem de difração $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$. O máximo de interferência, para $n = \pm 1$, é chamado de *difração de primeira ordem*. Quando $n = \pm 2$, temos uma *difração de segunda ordem* e assim por diante.

Na Figura 19-7, o ângulo incidente, θ , é positivo, por definição. O ângulo de difração, ϕ , é medido na direção oposta à do ângulo θ , sendo, então, negativo, por convenção. É possível que em algum caso o ângulo ϕ fique do mesmo lado que a linha normal como o ângulo θ . Nesses casos ϕ é positivo. A partir das relações geométricas na Figura 19-7, vemos que $a = d \sin \theta$ e $b = -d \sin \phi$ (pois ϕ é negativo e, conseqüentemente, $\sin \phi$ é negativo). Substituindo estes valores na Equação 19-1 obtemos a condição para ocorrer interferência construtiva:

$$\text{Equação da rede:} \quad n\lambda = d(\sin \theta + \sin \phi) \quad (19-2)$$

em que d é a distância entre as ranhuras na rede. Para cada ângulo de incidência θ , há uma série de ângulos de reflexão ϕ nos quais um determinado comprimento de onda produzirá uma interferência construtiva máxima (Prancha 20 do Encarte em Cores).

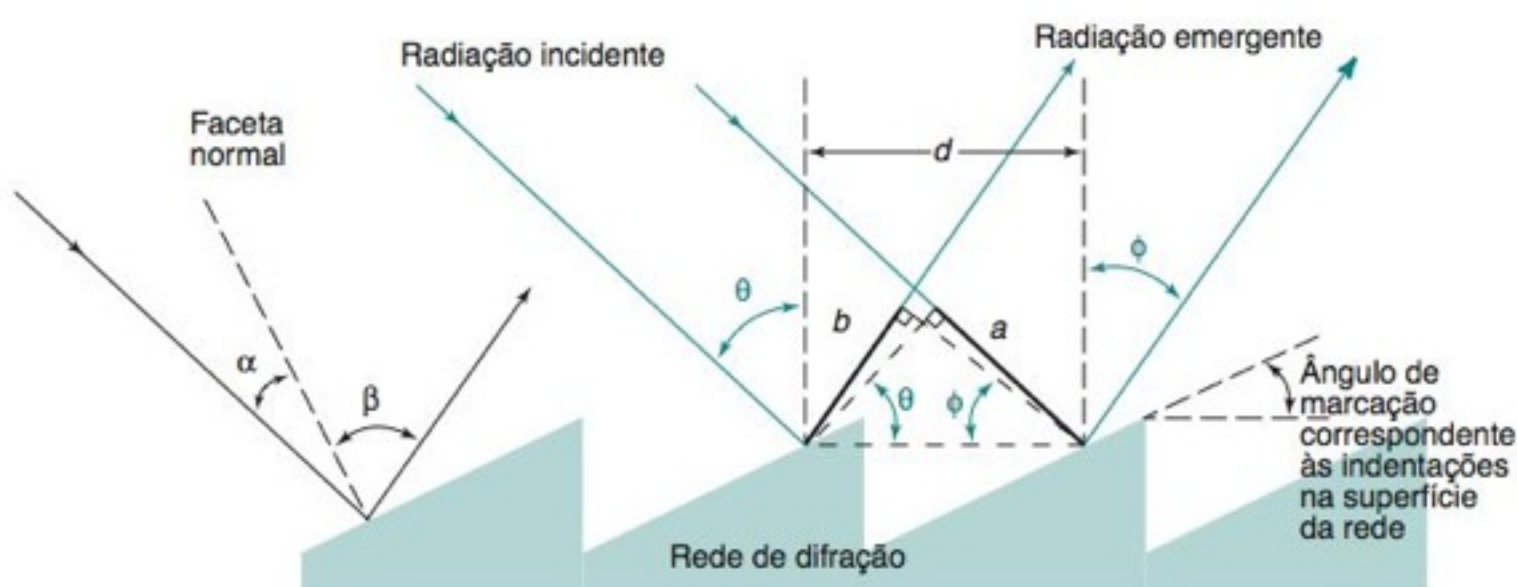


FIGURA 19-7 Princípio de funcionamento de uma rede de reflexão.

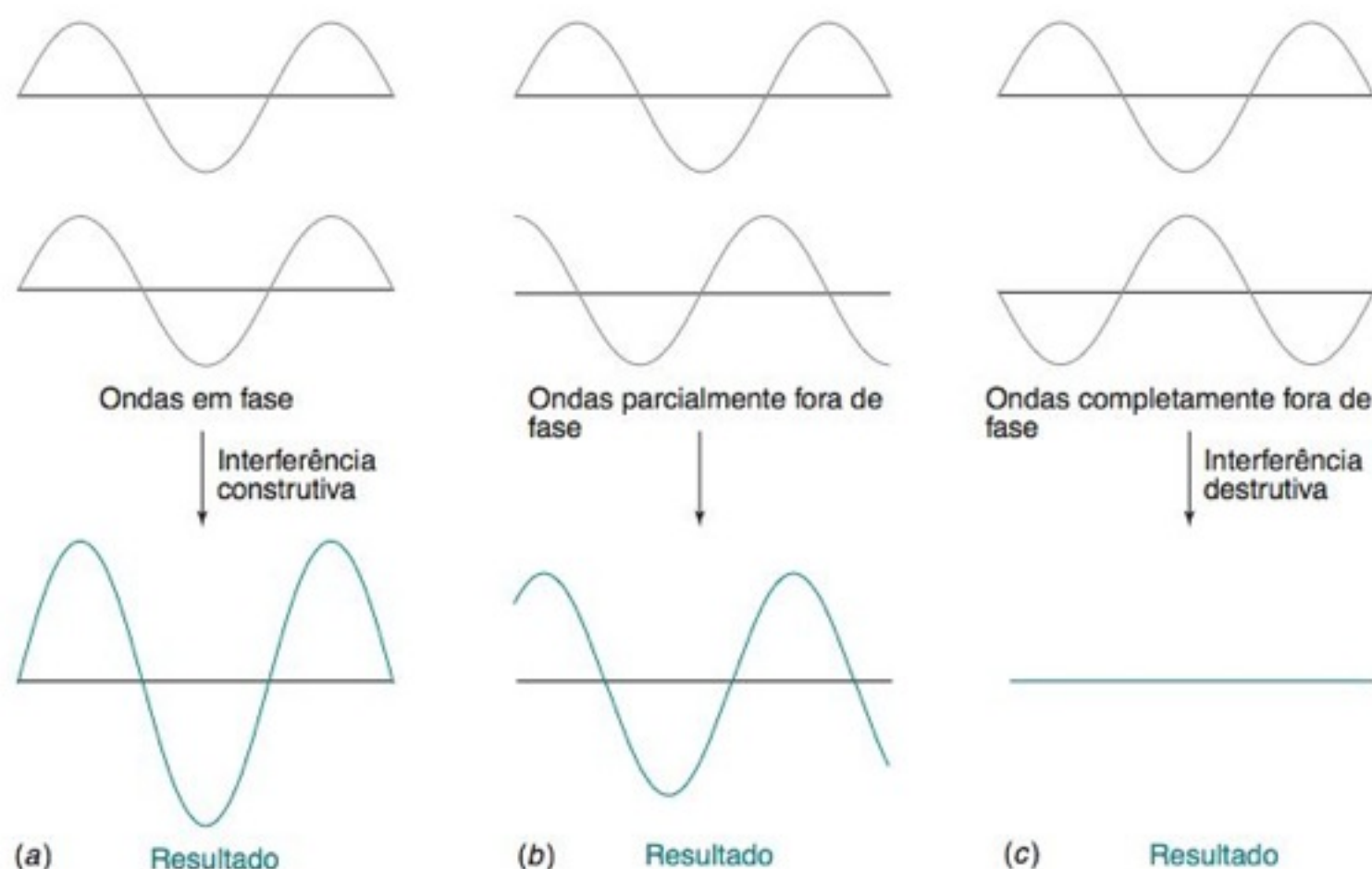


FIGURA 19-8 Interferência de ondas adjacentes que se encontram (a) 0°, (b) 90° e (c) 180° fora da fase.

Resolução, Dispersão e Eficiência de uma Rede de Difração

A **resolução** mede a capacidade de se separar dois picos muito próximos. Quanto maior for a resolução, menor será a diferença ($\Delta\lambda$) entre dois comprimentos de onda que podem ser distinguidos entre si. A definição precisa (que está além do âmbito de nossa discussão) indica que o vale entre os dois picos está em aproximadamente três quartos da altura dos picos quando eles estão apenas ligeiramente resolvidos. A resolução de uma rede é dada por

$$\text{Resolução da rede:} \quad \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN \quad (19-3)$$

em que λ é o comprimento de onda, n é a ordem de difração na Equação 19-1 e N é o número de ranhuras da rede que são atingidas pelo feixe incidente. Quanto maior for o número de ranhuras em uma rede, melhor será a resolução entre comprimentos de onda vizinhos. Se precisamos resolver linhas que estão afastadas de 0,05 nm em um comprimento de onda de 500 nm, a resolução requerida é de $\lambda/\Delta\lambda = 500 \text{ nm}/0,05 \text{ nm} = 10^4$. A Equação 19-3 nos diz que, se desejarmos uma resolução de primeira ordem igual a 10^4 , devemos ter 10^4 ranhuras na rede. Se a rede possuir um comprimento de 10 cm, necessitamos 10^3 ranhuras/cm.

A **dispersão** mede a capacidade de separar comprimentos de onda, que diferem entre si de $\Delta\lambda$, através da diferença angular $\Delta\phi$ (radianos). Para a rede na Figura 19-7, a dispersão é

$$\text{Dispersão da rede:} \quad \frac{\Delta\phi}{\Delta\lambda} = \frac{n}{d \cos \phi} \quad (19-4)$$

em que n é a ordem de difração. Tanto a dispersão quanto a resolução aumentam com a diminuição do espaçamento entre as ranhuras. A Equação 19-4 nos mostra que uma rede com 10^3 ranhuras/cm tem uma resolução de 0,102 radiano ($5,8^\circ$) por micrômetro de comprimento de onda se $n = 1$ e $\phi = 10^\circ$. Comprimentos de onda diferindo de 1 μm seriam separados por um ângulo de $5,8^\circ$.

A diminuição da largura da fenda de saída do monocromador diminui a largura da banda de radiação e a energia que chega ao detector. Dessa maneira, a **resolução de bandas de absorção muito próximas é alcançada à custa da diminuição da relação sinal/ruído**. Para análises quantitativas, é razoável que a largura da banda de um monocromador seja $\approx 1/5$ da largura da banda de absorção (medida na metade da altura do pico).

A **eficiência** relativa de uma rede (que é normalmente de 45-80%) é definida como

$$\text{Eficiência relativa} = \frac{E_\lambda^n(\text{rede})}{E_\lambda(\text{espelho})} \quad (19-5)$$

em que $E_\lambda^n(\text{rede})$ é a irradiância em um dado comprimento de onda difratado na ordem de interesse (n) e $E_\lambda(\text{espelho})$ é a irradiância no mesmo comprimento de onda que seria refletida por um espelho com a mesma cobertura que foi depositada na superfície da rede. A eficiência é parcialmente controlada pelo **ângulo de marcação** que estabelece a direção na qual as ranhuras foram cortadas na Figura 19-7. A reflexão a partir de uma superfície plana é máxima quando o ângulo de incidência (α) é igual ao ângulo de reflexão (β). Es-

Resolução: capacidade de distinguir dois picos muito próximos

Dispersão: capacidade em produzir uma separação angular entre comprimentos de onda adjacentes

Um compromisso entre resolução e qualidade de sinal: Quanto mais estreita for a fenda de saída, maior a resolução e mais ruidoso o sinal.

Reflexão especular: Para uma superfície refletora plana, tal como um espelho, o ângulo de incidência (α , na Figura 19-7) é igual ao ângulo de reflexão (β).

ses ângulos são medidos em relação à faceta normal na Figura 19-7. Para que a difração seja otimizada para um certo comprimento de onda, o ângulo de marcação é escolhido de modo a satisfazer duas condições, $n\lambda = d(\sin \theta + \sin \phi)$ e $\alpha = \beta$. Cada rede é otimizada para uma faixa limitada de comprimentos de onda (Figura 19-9), de modo que um espectrofotômetro pode necessitar de várias redes diferentes para varrer toda a sua faixa espectral.

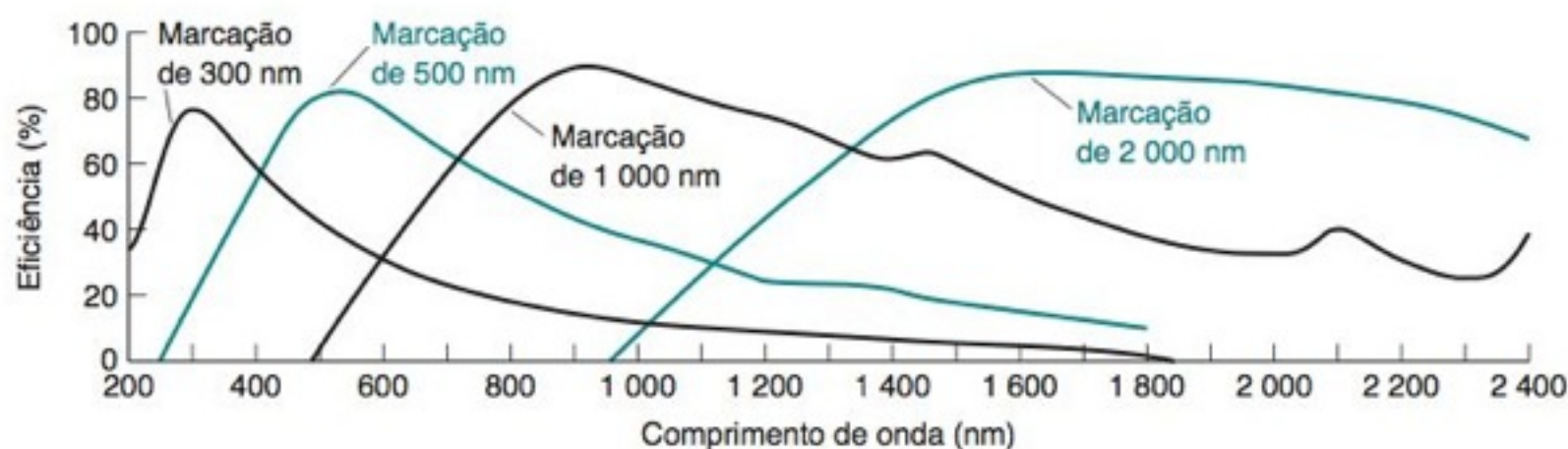


FIGURA 19-9 Eficiências de redes de difração de 3 000 ranhuras/cm e ângulos de marcação otimizados para diferentes comprimentos de onda. [Cortesia de Princeton Instruments, Trenton, NJ.]

Escolha da Largura da Banda de um Monocromador

Quanto mais larga for a fenda de saída na Figura 19-6, maior o intervalo de comprimentos de onda selecionado pelo monocromador. Geralmente medimos a largura da fenda em termos da largura da banda de comprimentos de onda que ela deixa passar. Em vez de dizermos que uma fenda tem 0,3 mm de largura, dizemos que a *largura da banda* que passa através da fenda é de 1,0 nm.

Uma fenda com abertura grande aumenta a energia que atinge o detector e dá uma alta relação sinal/ruído, melhorando a precisão nas medidas de absorbância. Entretanto, a Figura 19-10 mostra que se a largura da banda for grande em relação à largura do pico que está sendo medido, a forma do pico torna-se distorcida. Escolhemos uma largura da banda tão grande quanto o espectro permita, de modo que o máximo de radiação atinja o detector. Uma largura da banda de um monocromador que seja 1/5 da largura do pico de absorção normalmente é aceitável, pois geralmente provoca uma pequena distorção na forma do pico.¹⁰

Radiação Parasita

Em todo instrumento óptico, sempre alguma **radiação parasita** (comprimentos de onda além da largura da banda prevista pelo monocromador) atinge o detector. A radiação parasita, transmitida através do monocromador, é proveniente da fonte e surge a partir

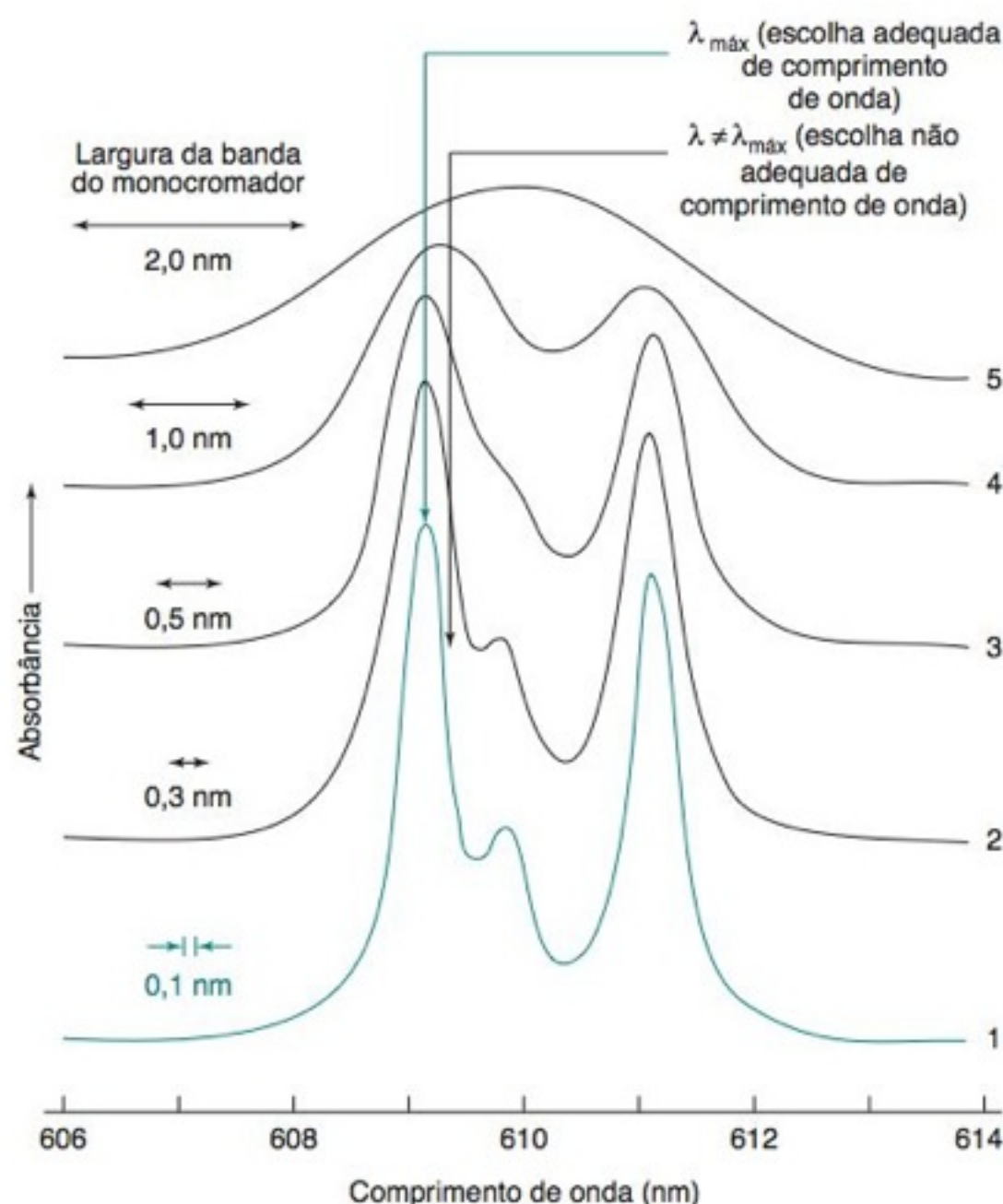


FIGURA 19-10 O aumento da largura da banda de um monocromador alarga as bandas de absorção e diminui a absorbância aparente do Pr^{3+} em um cristal de granada alumínio ítrio (um cristal usado em *lasers*). [Cortesia de M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

da difração em ordens e ângulos indesejáveis e da dispersão não intencional causada por componentes ópticos e pelas paredes internas. A radiação parasita também pode ser de origem externa, se o compartimento da amostra não estiver devidamente fechado. Orifícios, que permitem a passagem de fios elétricos e tubos para dentro do compartimento da amostra, necessários em alguns experimentos, devem ser selados para reduzir a radiação parasita. O erro introduzido pela radiação parasita é mais sério quando a absorbância da amostra é alta (Figura 19-11), pois, neste caso, a radiação parasita corresponde a uma grande fração da radiação que alcança o detector. A radiação parasita é expressa como uma porcentagem de P_0 , que é a irradiância que alcança o detector na ausência da amostra.

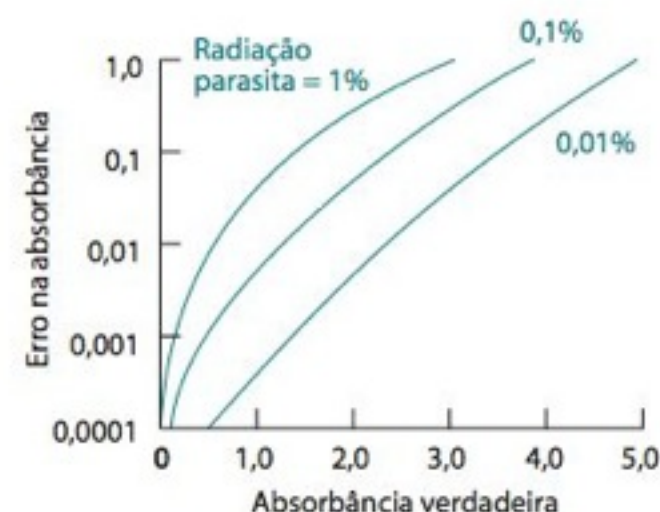


FIGURA 19-11 Erro na absorbância provocado por diferentes níveis de radiação parasita, expressa como uma porcentagem da irradiância incidente na amostra. [De M. R. Sharp, "Stray Light in UV-VIS Spectrophotometers", *Anal. Chem.* **1984**, 53, 339A.]

EXEMPLO Radiação Parasita

Se a absorbância verdadeira de uma amostra for 2,00 e existe 1,0% de radiação parasita, determine a absorbância aparente.

Solução Se a absorbância verdadeira é 2,00, temos uma transmitância verdadeira de $T = 10^{-A} = 10^{-2,00} = 0,010 = 1,0\%$. A transmitância é dada pela razão entre a energia radiante que passa pela amostra (P) e a energia radiante que passa pela referência (P_0): $T = P/P_0$. Se radiação parasita com energia radiante S passa tanto pela amostra quanto pela referência, a transmitância aparente é

$$\text{Transmitância aparente} = \frac{P + S}{P_0 + S} \quad (19-6)$$

Se $P/P_0 = 0,010$ e existe 1,0% de radiação parasita, então $S = 0,010$ e a transmitância aparente é

$$\text{Transmitância aparente} = \frac{P + S}{P_0 + S} = \frac{0,010 + 0,010}{1 + 0,010} = 0,019_8$$

A absorbância aparente é $-\log T = -\log (0,019_8) = 1,70$, em vez de 2,00.

Teste a Você Mesmo Qual o nível de radiação parasita que dá um erro de absorbância de 0,01 em uma absorbância de 2? Ou seja, que valor de S fornece uma absorbância aparente de 1,99? (**Resposta:** $S = 0,000\ 23_{54} = 0,024\%$)

A radiação parasita em instrumentos com qualidade para aplicação em pesquisa pode ser de 0,01% a 0,000 1%, ou até mesmo menor do que isso.

A Tabela 19-1 mostra os dados de absorbância de uma solução que pode ser preparada para verificar a exatidão das medidas de absorbância feitas em um espectrofotômetro. A exatidão da absorbância é afetada por todos os componentes do espectrofotômetro, bem como pela radiação parasita. Dois padrões disponíveis para a determinação da exatidão das medidas de comprimento de onda são uma solução de óxido de hólmio para absorção e uma lâmpada de descarga de argônio-mercúrio para emissão.¹²

Filtros

Frequentemente é necessário *filtrar* (remover) determinadas faixas de radiação presentes em um sinal. Por exemplo, o monocromador de rede na Figura 19-6, direciona a difração de primeira ordem de uma pequena faixa de comprimento de onda para a fenda de saída. (Como "primeira ordem" falamos da difração para a qual $n = 1$ na Equação 19-2.) Consi-

Os filtros permitem apenas a passagem de certas faixas de comprimento de onda.

TABELA 19-1 Padrão de calibração para a absorbância no ultravioleta

Comprimento de onda (nm)	Absorbância do $K_2Cr_2O_7$ (60,06 mg/L) em H_2SO_4 5,0 mM em uma célula de 1 cm de caminho óptico
235	$0,748 \pm 0,010$
257	$0,865 \pm 0,010$
313	$0,292 \pm 0,010$
350	$0,640 \pm 0,010$

FONTE: S. Ebel, "Validation of Analysis Methods", *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, 342, 769.

deremos que λ_1 seja um comprimento de onda cuja difração de primeira ordem alcança a fenda de saída. Utilizando a Equação 19-2 vemos que se $n = 2$, o comprimento de onda $\frac{1}{2}\lambda_1$ também atinge a mesma fenda de saída, pois o comprimento de onda $\frac{1}{2}\lambda_1$ também produz uma interferência construtiva no mesmo ângulo que λ_1 . Para $n = 3$, o comprimento de onda $\frac{1}{3}\lambda_1$ também alcança a fenda. Uma maneira para selecionarmos apenas λ_1 é interpormos um filtro na trajetória do feixe, de tal forma que os comprimentos de onda $\frac{1}{2}\lambda_1$ e $\frac{1}{3}\lambda_1$ sejam bloqueados. Para cobrir uma ampla faixa de comprimentos de onda, pode ser necessário usar vários filtros e estes devem ser trocados, à medida que as diferentes regiões de comprimento de onda são varridas.

A forma mais simples de filtro é um vidro colorido, onde a espécie corada absorve uma grande porção do espectro e transmite outras porções. Para um ajuste fino existem *filtros de interferência* e *filtros holográficos* especialmente projetados para deixar passar a radiação na região de interesse e refletir os outros comprimentos de onda (Figura 19-12). Esses dispositivos funcionam com base na existência de interferências construtivas e destrutivas das ondas de radiação que passam pelo filtro. Alguns filtros holográficos de entalhe têm um corte abrupto tal que é possível atenuar a linha Rayleigh na espectroscopia Raman (Boxe 17-3) por um fator de 10^6 permitindo a observação de sinais distantes 100 cm^{-1} da linha Rayleigh.

19-3 Detectores

Um detector produz um sinal elétrico quando é atingido por fótons. Por exemplo, um **fototubo** emite elétrons, a partir de uma superfície fotossensível negativamente carregada (o catodo), quando atingida por radiação na região do visível ou do ultravioleta. Os elétrons se deslocam através do vácuo na direção de um eletrodo carregado positivamente, chamado de coletor, dando origem a uma corrente elétrica proporcional à intensidade de radiação incidente.

A Figura 19-13 mostra que a resposta do detector depende do comprimento de onda dos fótons incidentes. Por exemplo, para uma dada potência radiante (W/m^2) de radiação de 420 nm , a fotomultiplicadora S-20 produz uma corrente cerca de quatro vezes maior que a corrente produzida pela mesma potência radiante de radiação de 300 nm . A resposta abaixo de 280 nm e acima de 800 nm é praticamente nula. Em um espectrofotômetro

A resposta de um detector é uma função do comprimento de onda da radiação incidente.

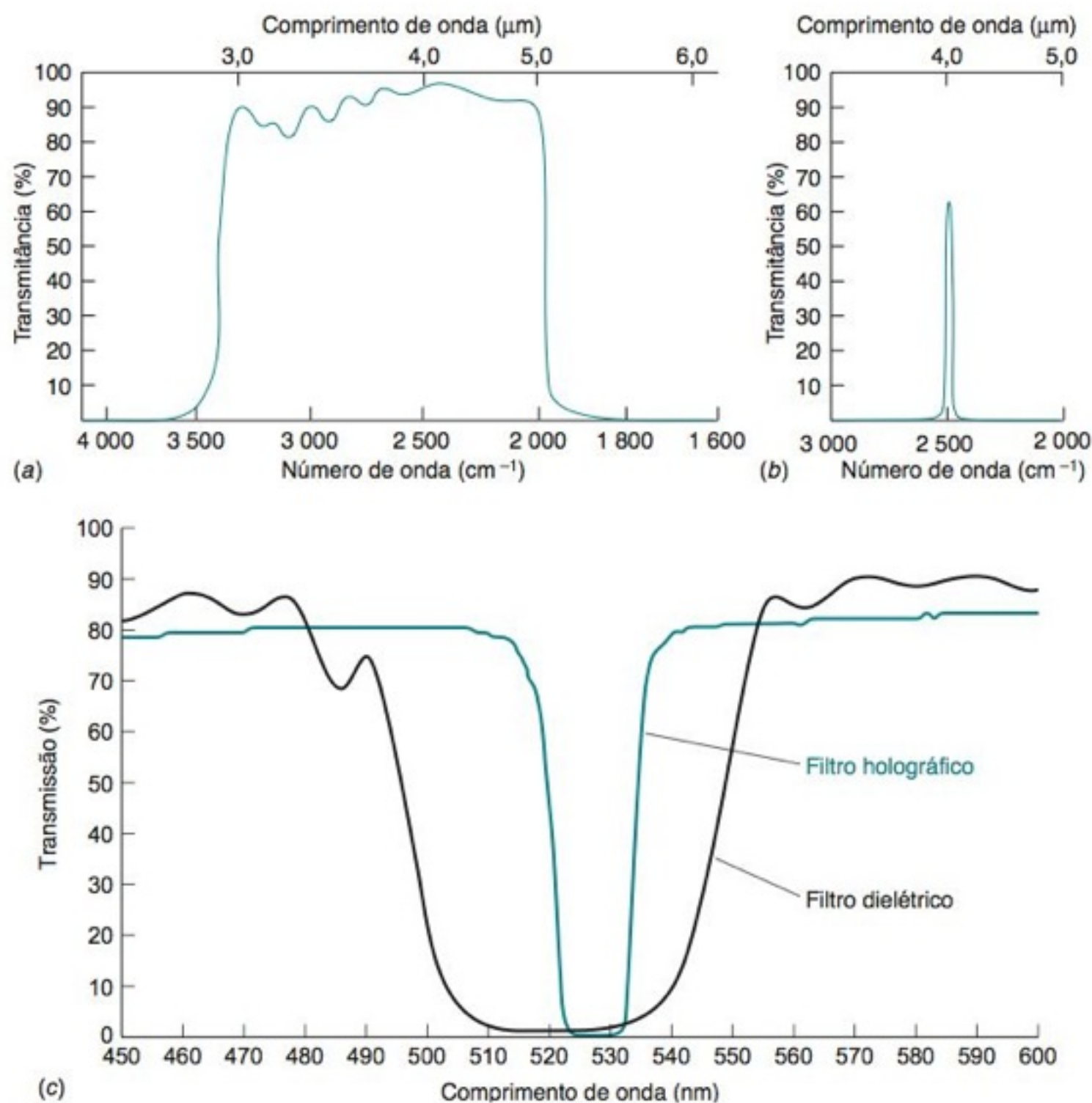


FIGURA 19-12 Espectro de transmissão de filtros. (a) O filtro de interferência dielétrica banda larga tem ~90% de transmitância na faixa de comprimentos de onda de 3 a 5 μm , entretanto menos que 0,01% de transmitância fora desta faixa. (b) O filtro de interferência dielétrica banda estreita tem uma largura de transmissão de 0,1 μm centrada em 4 μm . [Cortesia de Barr Associates, Westford, MA.] (c) O filtro de interferência holográfica fornece atenuação maior e banda mais estreita do que o filtro dielétrico. [De H. Owen, "The Impact of Volume Phase Holographic Filters and Gratings on the Development of Raman Instrumentation", *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 61.]

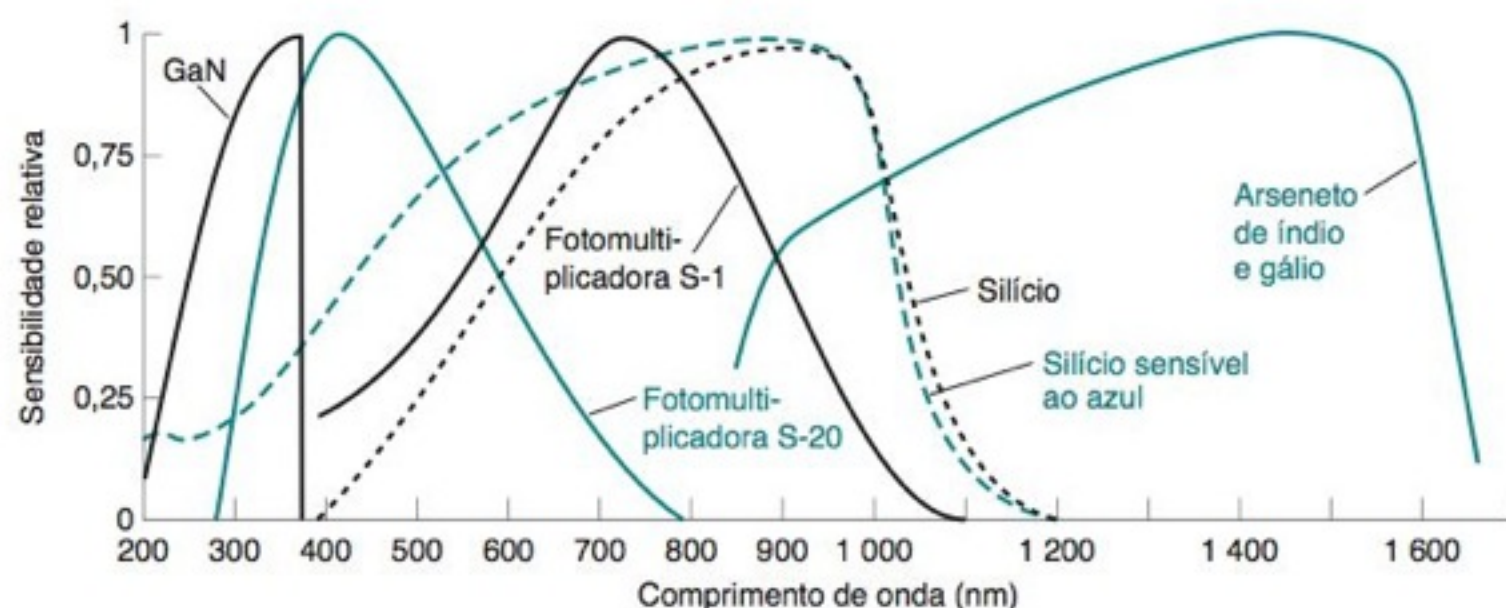


FIGURA 19-13 Resposta de vários detectores diferentes. Quanto maior a sensibilidade, maior a corrente ou potencial produzidos pelo detector para uma dada irradiância incidente (W/m^2) de fótons. Cada curva é normalizada para um valor máximo de 1. A resposta do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ pode ser deslocada para comprimentos de onda maiores ou menores variando-se a composição. [Cortesia de Barr Associates, Westford, MA. Dados para o GaN obtidos de APA Optics, Blaine, MN.]

de feixe simples, o controle de transmitância 100% tem que ser corrigido cada vez que o comprimento de onda for mudado. Essa calibração ajusta o espectrofotômetro para o máximo de rendimento que pode ser obtido do detector para cada comprimento de onda. As leituras subsequentes são escalonadas em relação à leitura de 100%.

Fotomultiplicadora

Uma **fotomultiplicadora** (Figura 19-14) é um dispositivo de grande sensibilidade, no qual os elétrons, emitidos pela superfície fotossensível, atingem uma segunda superfície, denominada *dinodo*, que é positiva em relação ao emissor fotossensível. Os elétrons são acelerados e atingem o dinodo com energia cinética superior à sua energia cinética original. Cada um dos elétrons *energizados* retira mais de um elétron da superfície do dinodo. Esses novos elétrons são acelerados na direção de um segundo dinodo, que é mais positivo que o primeiro dinodo. Ao atingirem o segundo dinodo, mais elétrons são arrancados e acelerados na direção de um terceiro dinodo. Este processo é repetido diversas vezes até que mais que 10^6 elétrons sejam finalmente coletados para cada fóton que atingiu a primeira superfície. Desta maneira, intensidades de radiação extremamente baixas são traduzidas em sinais elétricos mensuráveis. Deve-se destacar que os olhos humanos são mais sensíveis do que uma fotomultiplicadora (Boxe 19-2).

Todos os fotodetectores produzem uma pequena resposta na ausência de radiação. Essa *corrente de escuro* pode ser provocada pela emissão espontânea de elétrons a partir do catodo de uma fotomultiplicadora ou pela produção espontânea de elétrons e buracos em um dispositivo semiconductor. Por exemplo, vibrações atômicas podem fornecer energia suficiente para que um elétron escape do catodo. Quanto maior a temperatura do catodo, maior a corrente de escuro.

Conjunto de Fotodiodos

Os espectrofotômetros com uma fotomultiplicadora como detector varrem lentamente as regiões correspondentes a cada comprimento de onda. Um espectrofotômetro com um conjunto de fotodiodos registra o espectro inteiro de uma única vez em uma fração de um

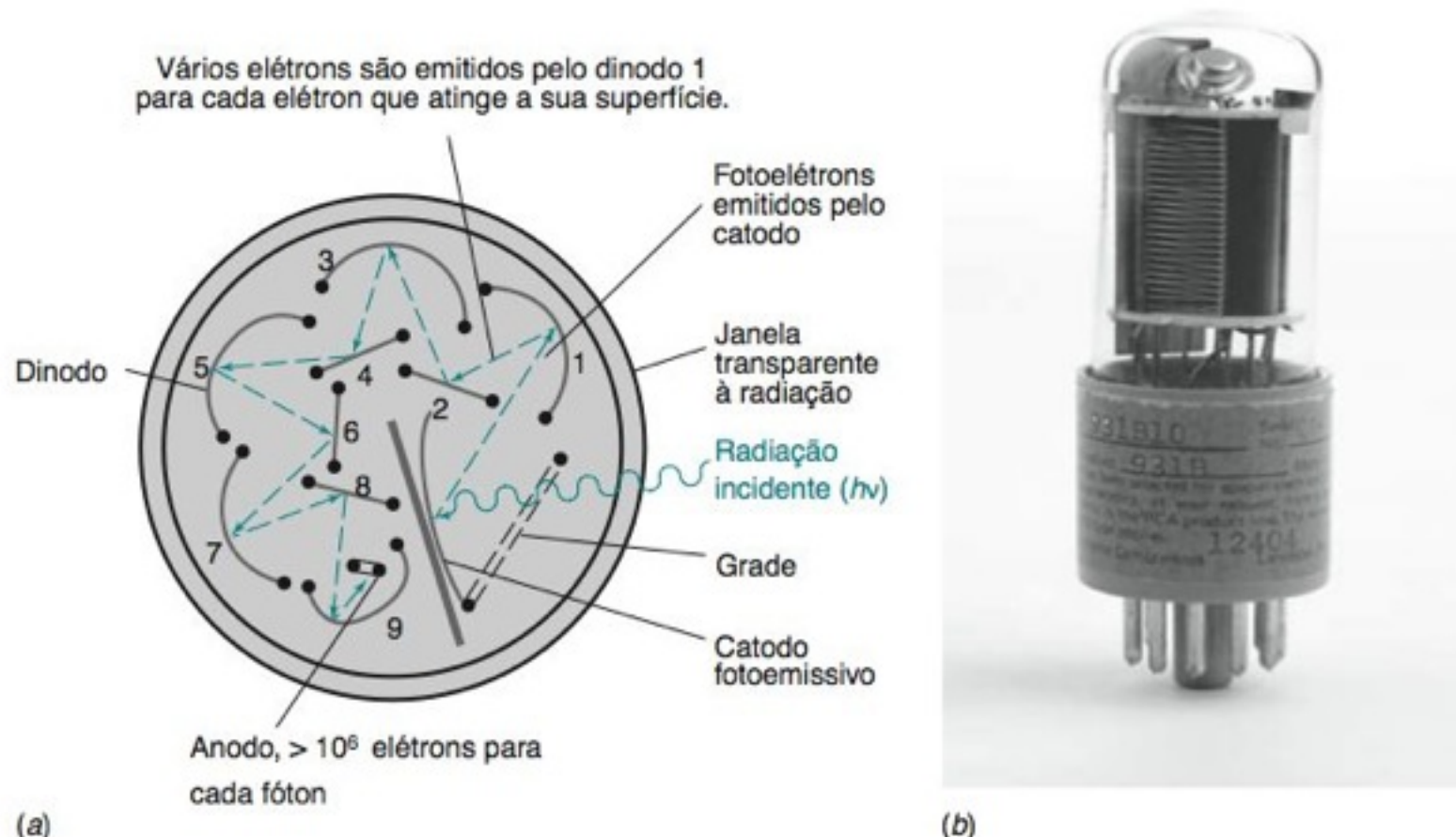


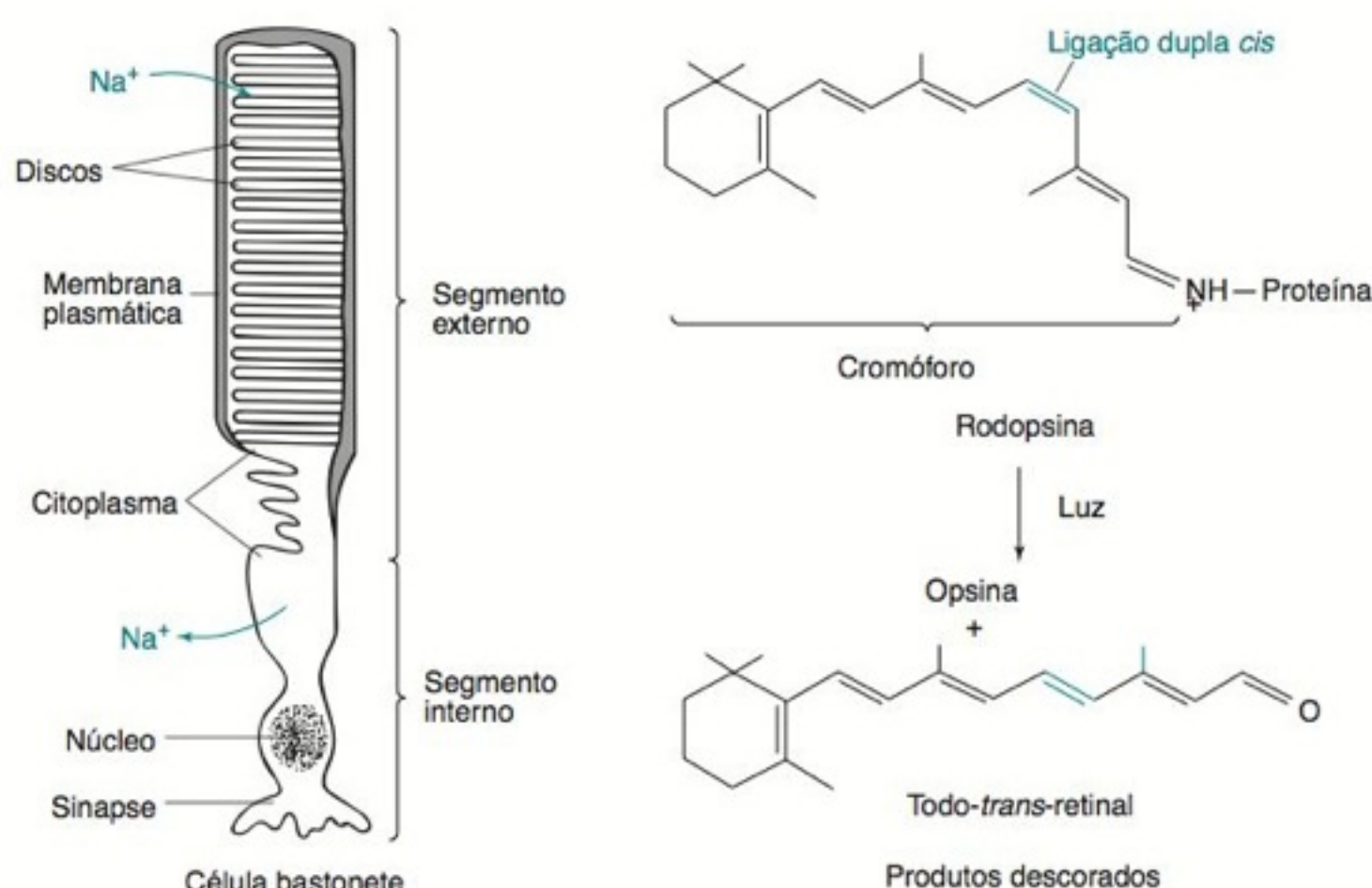
FIGURA 19-14 Diagrama de uma fotomultiplicadora com nove dinodos. A amplificação do sinal ocorre em cada dinodo, que está aproximadamente 90 volts mais positivo do que o dinodo anterior. [Fotografia de David J. Green/Alamy.]

BOXE 19-2 O Fotorreceptor Mais Importante

A retina, na parte de trás de cada globo ocular, contém células fotossensíveis, denominadas *bastonetes* e *cones*, que são sensíveis aos níveis de intensidade luminosa em um intervalo acima de sete ordens de grandeza. A luz que incide nessas células é traduzida em impulsos nervosos que são transmitidos ao cérebro através do nervo óptico. Os bastonetes detectam níveis muito baixos de intensidade luminosa, mas não conseguem distinguir cores. Os cones só operam em luz brilhante e nos fornecem a visão das cores.

Uma pilha com cerca de 1 000 *discos* em cada célula bastonete, contém a proteína fotossensível *rodopsina*,¹³ onde o cromóforo 11-*cis*-retinal (da vitamina A) é fixado à proteína *opsina*. Quando a luz é absorvida pela rodopsina, uma série de transformações rápidas libera a *todo-trans*-retinal. Neste estágio, o pigmento é descorado (perde toda a sua cor) e não responde mais à luz até que o retinal volta a se isomerizar na forma 11-*cis* e se recombina com a proteína.

No escuro, há um fluxo contínuo de 10^9 íons Na^+ por segundo para fora do segmento interno da célula bastonete, através do meio adjacente, dirigindo-se para dentro do segmento externo da célula. Um processo dependente de energia, usando o trifosfato de adenosina (ATP) e o oxigênio, bombeia o Na^+ para fora da célula. Outro processo, envolvendo uma molécula chamada GMP cíclico, mantém as barreiras do segmento externo abertas para os íons poderem fluir de volta para dentro da célula. Quando a luz é absorvida e a rodopsina é descorada, uma série de reações químicas leva à destruição do GMP cíclico e ao fechamento dos canais através dos quais o Na^+ flui para dentro da célula. Um único fóton causa uma redução de 3% na corrente de íons, o que corresponde a uma diminuição da corrente de 3×10^7 íons por segundo. Essa *amplificação* é maior do que uma fotomultiplicadora, que é um dos fotodetectores mais sensíveis feitos pelo homem. A corrente de íons retorna ao seu valor de escuro quando a proteína e o retinal se recombina e o GMP cíclico tem sua concentração inicial restaurada.

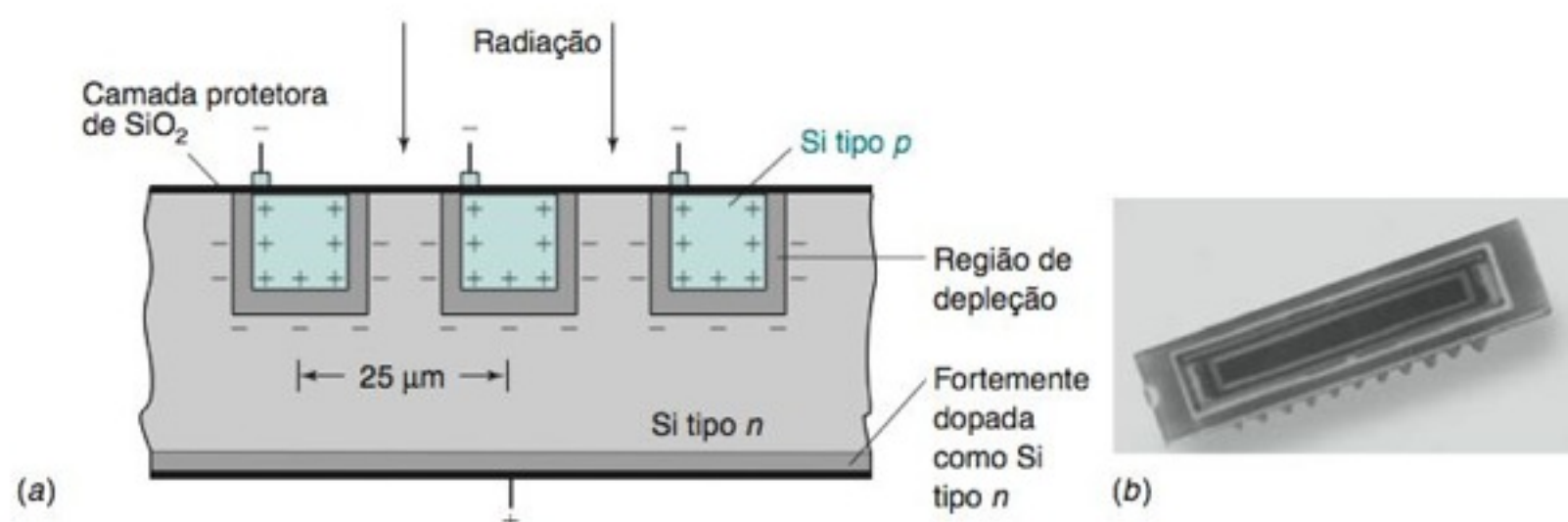


Veja a Seção 14-8 para relembrar os semicondutores.

segundo. Uma aplicação para este sistema de varredura rápida é na cromatografia, onde o espectro inteiro de um composto é registrado no momento em que ele emerge da coluna.

O coração da espectroscopia rápida é o **conjunto de fotodiodos** mostrado na Figura 19-15 (ou o dispositivo de carga acoplada que será descrito mais adiante). Fileiras de silício tipo *p* sobre um substrato (o material subjacente) de silício tipo *n* formam uma série de diodos de junção *pn*. Uma polarização reversa é aplicada a cada diodo, afastando os elétrons e as lacunas para longe da junção. Surge então uma região de depleção em cada junção, onde existem poucos elétrons e lacunas. A junção funciona como um capacitor, com a carga armazenada em qualquer lado da região de depleção. No início do ciclo de medida, cada diodo encontra-se completamente carregado.

FIGURA 19-15 (a) Vista transversal do conjunto de fotodiodos. (b) Fotografia de um conjunto com 1 024 elementos, cada um com 25 μm de largura e 2,5 mm de altura. O retângulo preto no centro é a área fotossensível. O circuito integrado inteiro tem 5 cm de comprimento. [Cortesia de Oriel Corporation, Stratford, CT.]



Quando a radiação atinge o semiconductor, são criados elétrons livres e lacunas eletrônicas que migram para as regiões de carga oposta, descarregando parcialmente o capacitor. Quanto mais radiação atinge cada diodo, menos carga permanece armazenada ao final da medida. Quanto mais longa for a irradiação do conjunto entre diferentes leituras, mais descarregado será cada capacitor. O estado de cada capacitor é determinado ao final do ciclo medindo-se a corrente necessária para recarregá-lo.

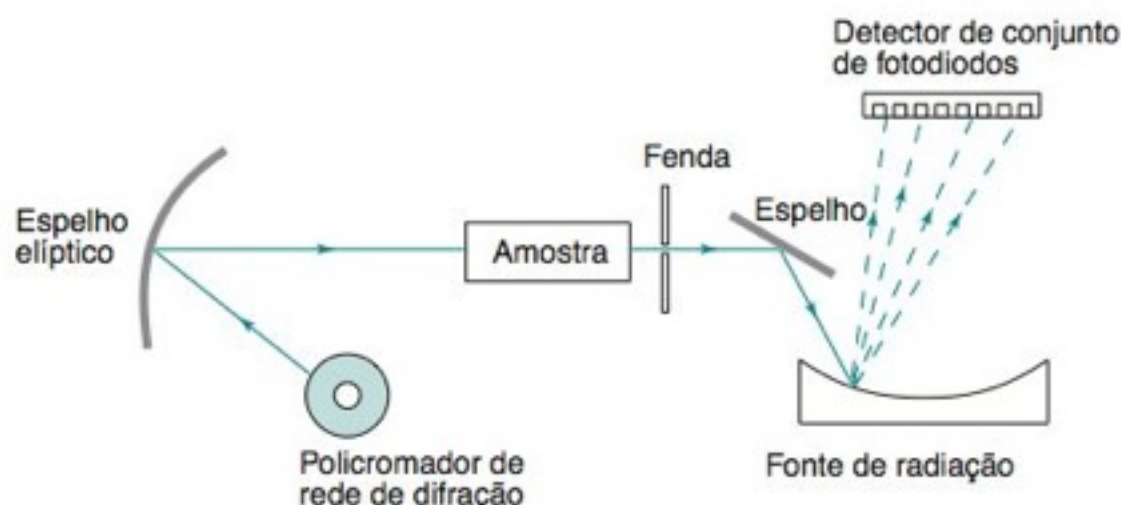
Em um *espectrômetro por dispersão* (Figura 19-1), apenas uma faixa estreita de comprimentos de onda atinge o detector de cada vez. Em um *espectrofotômetro com conjunto de fotodiodos* (Figura 19-16), todos os comprimentos de onda são registrados simultaneamente, permitindo uma aquisição mais rápida do espectro ou uma razão sinal/ruído maior, ou alguma combinação de ambas. No espectrofotômetro com conjunto de fotodiodos, *radiação branca* (com todos os comprimentos de onda) passa através da amostra. A radiação entra em um **policromador**, que dispersa a radiação nos comprimentos de onda que a compõem e direciona a radiação para o conjunto de diodos. Cada diodo recebe uma *faixa diferente de comprimentos de onda* e todos os comprimentos de onda são medidos simultaneamente. A resolução depende da proximidade entre os diodos e do valor da dispersão produzida pelo policromador.

Os conjuntos de fotodiodos permitem uma aquisição mais rápida de um espectro (<1 s) do que os instrumentos que trabalham por dispersão (que necessitam de vários minutos). Os instrumentos com conjuntos de fotodiodos praticamente não apresentam partes móveis e por isso são mais robustos que os instrumentos por dispersão, onde, durante a varredura do espectro, ocorrem rotação das redes de difração e trocas de filtros. A resolução de $\sim 0,1$ nm e a exatidão em estabelecer valores de comprimento de onda são melhores em um instrumento por dispersão do que naqueles com conjunto de fotodiodos (resolução de $\sim 0,5$ – $1,5$ nm). A radiação parasita é menor nos instrumentos por dispersão do que nos instrumentos que utilizam conjuntos de fotodiodos, fazendo com que o instrumento por dispersão tenha um intervalo dinâmico maior para medir absorbâncias elevadas. A radiação parasita, que atinge o detector em um instrumento com conjunto de fotodiodos, não aumenta substancialmente quando o compartimento da amostra é aberto. Em um instrumento por dispersão, o compartimento deve estar sempre perfeitamente fechado durante a execução das medidas.

Dispositivo de carga acoplada¹⁴

Um **dispositivo de carga acoplada** (sigla em inglês CCD) é um detector extremamente sensível, que armazena cargas geradas por fótons em um arranjo bidimensional. O dispositivo na Figura 19-17a, é constituído de Si dopado tipo *p* em um substrato de Si dopado tipo *n*. A estrutura é recoberta com uma camada isolante de SiO_2 , sobre a qual é instalado um conjunto de eletrodos condutores de Si. Quando a radiação é absorvida na região dopada tipo *p*, um elétron entra na banda de condução criando uma lacuna na banda de valência. O elétron é então atraído para a região abaixo do eletrodo positivo, onde fica armazenado. A lacuna migra para o substrato dopado tipo *n*, onde ela se combina com um elétron. Cada eletrodo consegue armazenar 10^5 elétrons antes que estes migrem para os elementos adjacentes.

O dispositivo de carga acoplada é um detector bidimensional, como mostra a Figura 19-17b. Após o tempo de observação desejado, os elétrons armazenados em cada *pixel* (sigla inglesa que define o menor elemento que guarda informação de imagem) da linha superior são movidos para dentro de um registrador serial no topo e, então, deslocados, um pixel de cada vez, para a direita, onde é feita a leitura da carga armazenada. A próxima linha é então deslocada para cima e lida da mesma maneira que a anterior. Esta sequência é então repetida até que todo o conjunto seja lido. A transferência das cargas armazenadas é feita por um conjunto de eletrodos bem mais complexo que o indicado na Figura 19-17a. A transferência de carga de um pixel para o pixel vizinho é um processo muito eficiente, com uma perda de aproximadamente cinco em cada um milhão de elétrons.



Um espectrofotômetro com conjunto de fotodiodos mede todos os comprimentos de onda de uma vez, o que permite uma aquisição de dados mais rápida e uma maior razão sinal/ruído.

Câmeras digitais utilizam dispositivos sensíveis à carga para registrar as imagens.

Os elétrons de pixels adjacentes podem ser combinados para formar um único elemento de imagem maior. Esse processo, chamado de *acumulação*, aumenta a sensibilidade do dispositivo de carga acoplada à custa de certa perda de resolução.

FIGURA 19-16 Esquema de um espectrofotômetro com conjunto de fotodiodos.

W. S. Boyle e G. E. Smith, do Bell Laboratories, dividiram o Prêmio Nobel de Física em 2009 pela invenção do dispositivo de carga acoplada em 1969.

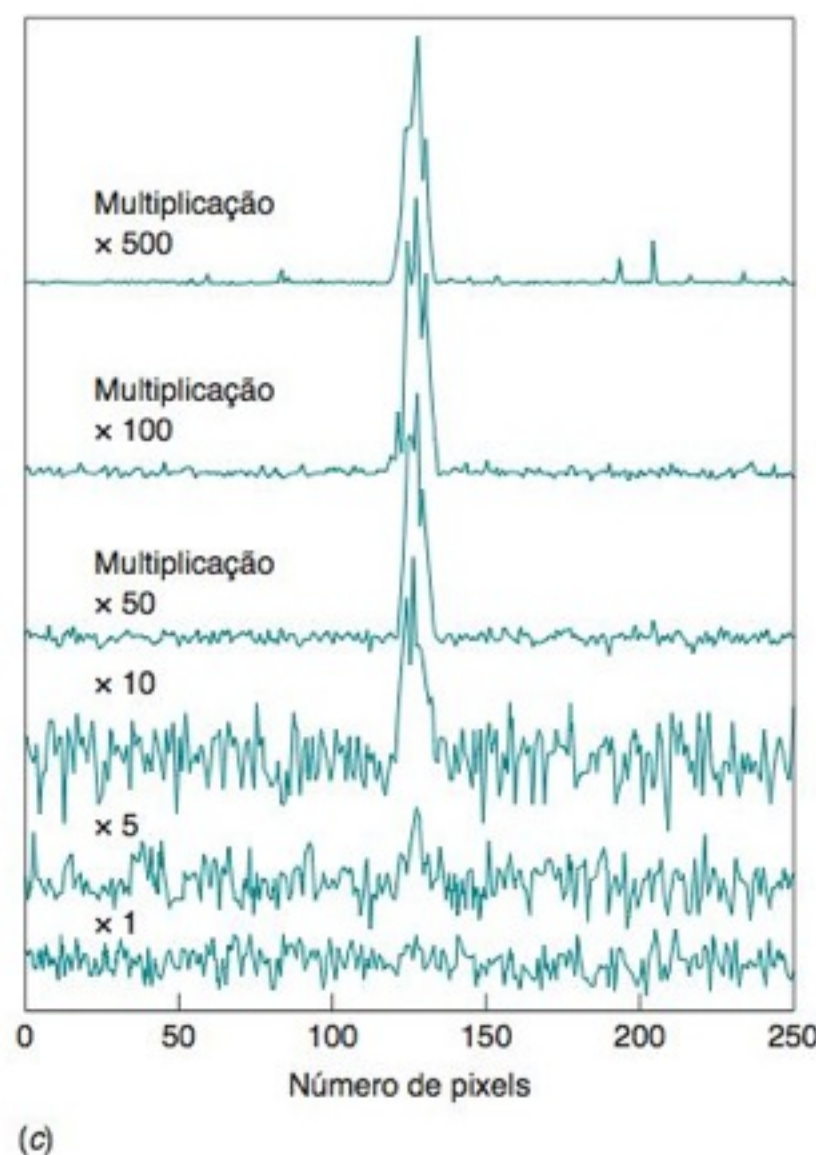
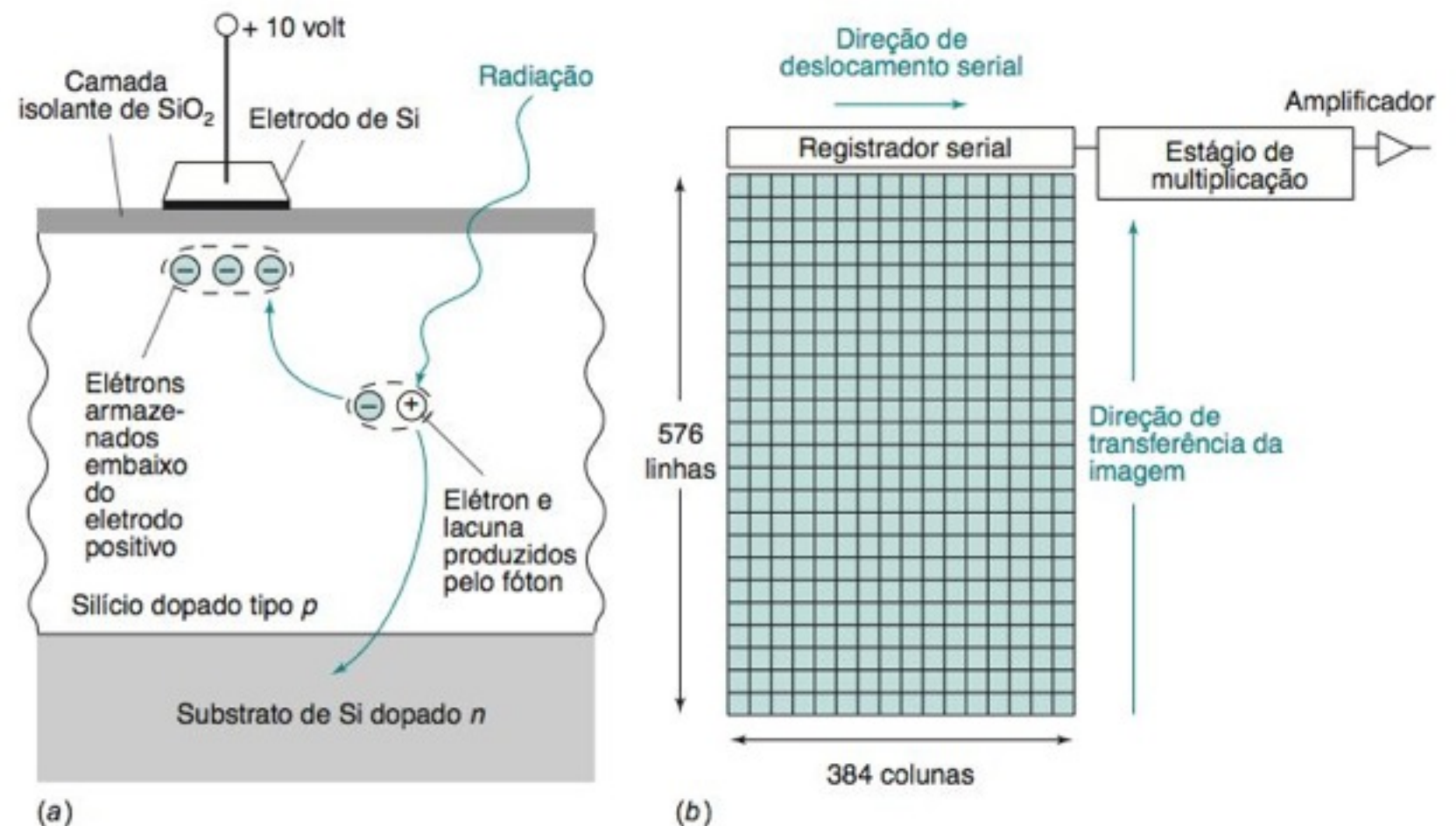


FIGURA 19-17 Representação esquemática de um dispositivo de carga acoplada. (a) Vista transversal, indicando a geração de carga e o armazenamento em cada pixel. (b) Vista de cima, mostrando a natureza bidimensional de um conjunto. Um conjunto real é aproximadamente do tamanho de um selo postal. (c) Efeito do estágio de multiplicação sobre a razão sinal/ruído de um sinal que é muito fraco para ser visto sem amplificação. [De C. G. Coates, "A Sensitive Detector of Ultralow-Light Imaging", *Am. Lab.*, August 2004, p. 13. Cortesia de C. G. Coates, Andor Technology, Belfast, Irlanda.]

O sinal mínimo detectável para a radiação na região do visível na Tabela 19-2 é de 17 fótons/s. A sensibilidade do dispositivo de carga acoplada é se deve ao seu alto *rendimento quântico* (elétrons produzidos por fóton incidente), baixo ruído elétrico de fundo (elétrons livres gerados termicamente) e baixo ruído associado ao processo de leitura de dados.

Os dispositivos sensíveis à carga mais sensíveis têm um “estágio de multiplicação” que multiplica o sinal por $\sim 10^2$ a 10^3 entre o registrador serial e o amplificador de saída. O ruído que ocorre durante a obtenção do sinal também é multiplicado, mas o ruído associado ao processo de leitura de dados não é multiplicado. Para os sinais mais fracos nos quais o processo de leitura de dados é a fonte dominante de ruído, a multiplicação aumenta a razão sinal/ruído (Figura 19-17c). Para os casos nos quais o ruído dominante ocorre durante a obtenção do sinal, a multiplicação não pode melhorar a razão sinal/ruído, mas ela diminui o tempo necessário para obtenção do sinal.

Detectores para Infravermelho

Os detectores para a radiação visível e ultravioleta dependem dos fótons incidentes para ejetar elétrons da superfície fotossensível ou para promover elétrons da banda de valência do silício para a banda de condução. Os fótons de infravermelho não possuem energia suficiente para produzir um sinal em qualquer tipo de detector descrito anteriormente.

TABELA 19-2 Sinal mínimo detectável (fótons/s/elemento detector) de detectores ultravioleta/visível

Tempo de aquisição do sinal (s)	Conjunto de fotodiodos		Fotomultiplicadora		Dispositivo de carga acoplada	
	Ultravioleta	Visível	Ultravioleta	Visível	Ultravioleta	Visível
1	6 000	3 300	30	122	31	17
10	671	363	6,3	26	3,1	1,7
100	112	62	1,8	7,3	0,3	0,2

FONTE: R. B. Bilhorn, J. V. Sweedler, P. M. Epperson e M. B. Denton, "Charge Transfer Device Detectors for Analytical Optical Spectroscopy," *Appl. Spectros.* **1987**, 41, 114.

Portanto, outros tipos de dispositivos devem ser utilizados para a detecção da radiação infravermelha.

Um **termopar** é uma junção entre dois condutores elétricos diferentes. Os elétrons possuem uma energia livre menor em um condutor do que no outro, logo eles se deslocam de um para o outro até que uma pequena diferença de potencial resultante evita o fluxo adicional de elétrons. O potencial de junção é dependente da temperatura, pois os elétrons podem fluir de volta para o condutor de alta energia que se encontra em temperatura mais elevada. Quando um termopar tem a sua superfície enegrecida para absorver radiação, sua temperatura (e consequentemente o potencial elétrico) torna-se sensível à radiação. Um valor típico para a sensibilidade é de 6 V por watt de radiação absorvida.

Um **material ferroelétrico**, como o sulfato de triglicina deuterada, possui uma polarização elétrica permanente devido ao alinhamento das moléculas no cristal. Uma face do cristal é carregada positivamente e a face oposta é negativa. A polarização é dependente da temperatura, e a sua variação com a temperatura é chamada de *efeito piroelétrico*. Quando o cristal absorve radiação infravermelha, muda sua temperatura e sua polarização. A variação de potencial é o sinal em um detector piroelétrico. O sulfato de triglicina deuterada é um detector normalmente usado em espectrômetros com transformada de Fourier, descritos neste capítulo mais adiante.

Um **detector fotocondutor** é constituído por um material semicondutor cuja condutividade elétrica aumenta quando a radiação infravermelha excita elétrons da banda de valência para a banda de condução. Os **detectores fotovoltaicos** contêm junções semicondutoras *pn*, através das quais existe um campo elétrico. A absorção da radiação infravermelha cria mais elétrons e lacunas, que são atraídos para lados opostos da junção mudando o potencial elétrico na junção. O telureto de mercúrio-cádmio ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, $0 < x < 1$) é um material detector cuja sensibilidade para diferentes comprimentos de onda de radiação é afetada pelo coeficiente estequiométrico, *x*. Os dispositivos fotocondutores e fotovoltaicos podem ser resfriados a 77 K (temperatura do nitrogênio líquido) para reduzir, em mais de uma ordem de grandeza, o ruído elétrico térmico.

O espectrofotômetro de infravermelho feito por Charles David Keeling (Seção 0-1) para medir CO_2 atmosférico sobre Mauna Loa no Havaí, em 1958, usava um detector simples que é muito diferente de qualquer um dos que nós descrevemos. Esse instrumento, descrito no Boxe 19-3, operou por 48 anos antes de ser aposentado.

Calibração da Resposta do Detector para Medidas de Luminescência

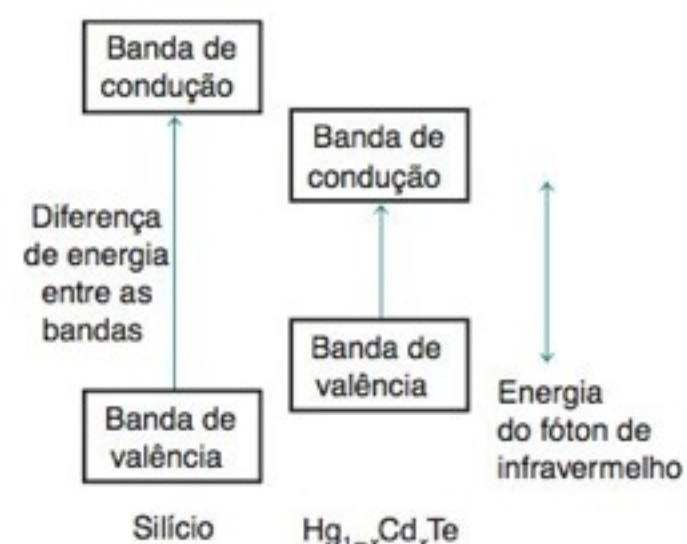
A Figura 19-13 mostrou que cada espécie de detector tem uma resposta espectral diferente. Para o mesmo número de fótons de entrada em diferentes comprimentos de onda, um detector em particular gerará diferentes sinais de saída. Essa variação de resposta não é um problema quando está se medindo transmitância, que é o quociente da irradiância transmitida (*P*) dividida pela irradiância incidente (*P*₀). A razão em um dado comprimento de onda não depende da sensibilidade do detector naquele comprimento de onda. A resposta espectral do detector também não é um problema para a análise quantitativa usando-se luminescência em um único comprimento de onda, como na Figura 17-23.

Entretanto, se você quer medir a *forma* verdadeira de uma banda de luminescência, tem que conhecer como o seu detector responde a diferentes comprimentos de onda. A Figura 19-18 mostra a fluorescência de uma solução medida por dois fluorímetros. A banda medida pelo instrumento A se localiza em menor comprimento de onda do que a mesma fluorescência medida pelo instrumento B. O detector no instrumento B é mais sensível em grande comprimento de onda do que o detector no instrumento A.

Para obter a forma verdadeira de um espectro de luminescência, temos que medir a resposta relativa do detector em cada comprimento de onda. A calibração pode ser feita com padrões de luminescência certificados, cuja fluorescência foi medida com detectores calibrados.¹⁶ A fluorescência medida pelo seu instrumento é comparada

Em um *material ferroelétrico*, os momentos de dipolo das moléculas permanecem alinhados na ausência de um campo externo. Esse alinhamento faz com que o material tenha uma polarização elétrica permanente.

A radiação infravermelha promove os elétrons da banda de valência do silício para a banda de condução. Os semicondutores que são utilizados como detectores de infravermelho, possuem diferença de energia entre as bandas menor que a do silício.



Quando Charles David Keeling propôs o monitoramento contínuo de CO₂ atmosférico em Mauna Loa, no Havaí, em 1956, ele escolheu um analisador de infravermelho *não dispersivo* muito diferente dos instrumentos atuais.¹⁵ “Não dispersivo” significa que não havia prisma ou rede de difração para separar a radiação nos comprimentos de onda que a compõem.

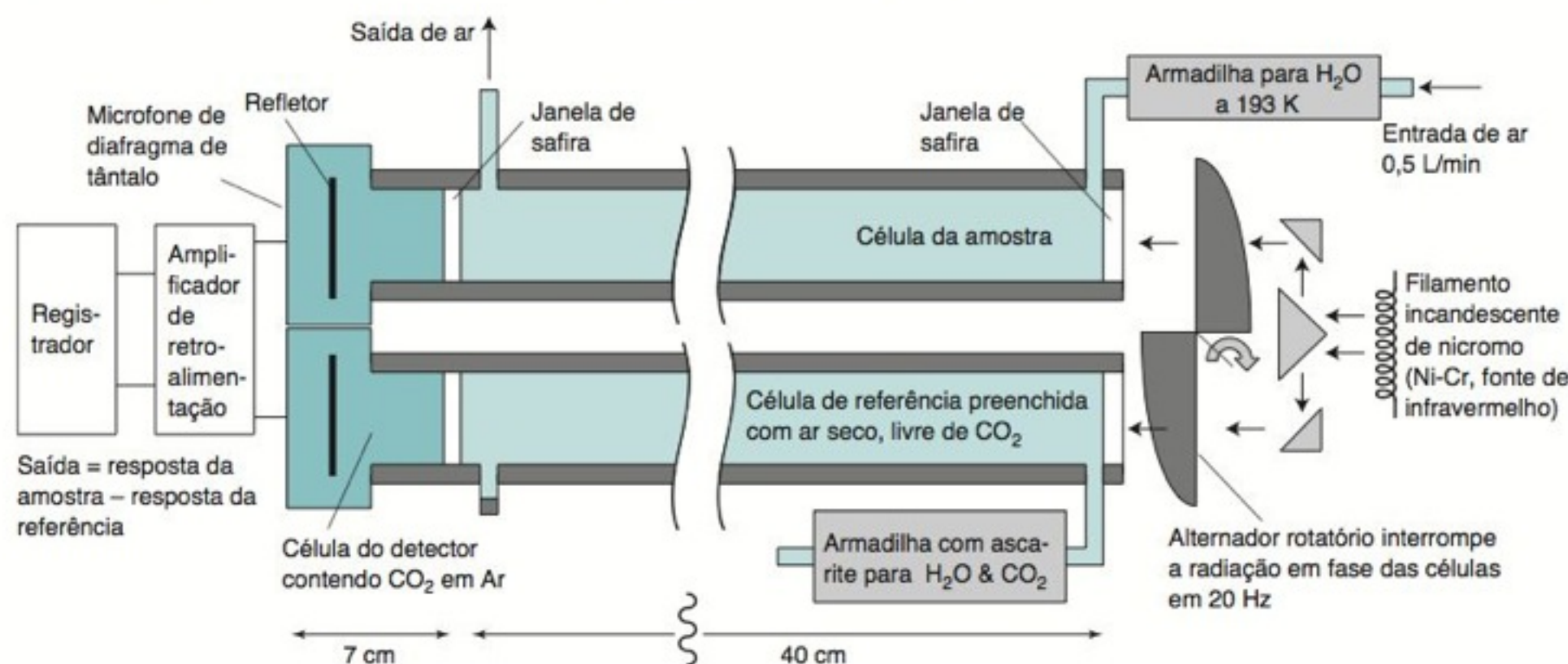
A fonte de infravermelho é um fio aquecido resistivamente em ~525°C. A radiação é dividida em dois feixes e interrompida em 20 Hz por um alternador rotatório. A célula da amostra contém ar seco bombeado para dentro a partir de fora do observatório. A célula de referência contém ar seco, livre de CO₂. O CO₂ presente na célula da amostra absorve radiação infravermelha, mas o gás na célula de referência não. As células do detector contêm CO₂ em Ar. O CO₂ no detector absorve radiação infravermelha, de modo que o gás do detector alternadamente se aquece (expande) e resfria (se contrai) em uma frequência de 20 Hz. O aquecimento e resfriamento cria uma oscilação na pressão em 20 Hz detectada por um microfone em cada detector. O registrador mostra a diferença de resposta entre os dois detectores. Quanto mais CO₂ na amostra, menos radiação alcança o detector e maior é a diferença entre as respostas das duas células.

O observatório em Mauna Loa no Havaí, a uma altitude de 3,4 km, destina-se a medir a pureza do ar sobre o Oceano Pací-

fico. Quatro entradas de ar localizadas a 90° uma da outra, estão cada uma delas a 7 m acima do solo e a 175 m do observatório. As duas entradas contra o vento são selecionadas para monitoramento. O espectrômetro monitora o ar de uma entrada por 10 min, a seguir monitora a outra por 10 min e, então, mede um gás de referência por 10 min.

Um registrador mostra a diferença média entre o ar e o gás de referência a partir de quatro medidas de ar a cada hora. Algumas vezes, as leituras são estáveis e outras vezes elas variam quando o CO₂ é emitido por ventos vulcânicos sobre Mauna Loa. Dados representativos do ar puro eram obtidos rejeitando-se leituras a qualquer instante quando a variação de CO₂ era maior do que 0,5 ppm. Uma leitura para um dado dia requeria que existisse no mínimo 6 horas consecutivas de dados estáveis a partir dos quais se obtinha uma média. Se as leituras variavam muito, nenhum valor era registrado para aquele dia.

A chave da exatidão era o gás de referência medido por manometria (Boxe 3-2) no laboratório de Keeling na Califórnia. A incerteza experimental para o CO₂ no ar era estimada como ±0,2 ppm para níveis de 300-400 ppm. O aumento anual de CO₂ desde 1957 na Figura 0-4 nos mostrou a nossa influência sobre a atmosfera da Terra.



com a fluorescência conhecida para obter um fator de calibração em cada comprimento de onda. Quando um espectro medido é multiplicado pelo fator de calibração em cada comprimento de onda, uma forma espectral real é obtida. Os espectros corrigidos na Figura 19-18 coincidem – como tinha que acontecer – porque eles são da mesma solução.

19-4 Sensores Ópticos

Um *optodo* (eletrodo óptico) é um sensor químico baseado em uma *fibra óptica*.¹⁷ Para compreendermos o seu funcionamento precisamos primeiro rever alguns conceitos relativos à refração da radiação eletromagnética.

Refração

A velocidade de propagação da luz em um meio de **índice de refração** n é c/n , onde c é a velocidade de propagação da luz no vácuo. Portanto, para o vácuo, $n = 1$. O índice de refração de um líquido é normalmente relatado para 20°C no comprimento de onda da linha D do sódio ($\lambda = 589,3$ nm). A frequência da luz (ν) em um meio qualquer é igual à

Índices de refração da linha D do sódio:

vácuo	1
ar (0°, 1 bar)	1,000 29
água	1,33
sílica fundida	1,46
benzeno	1,50
bromo	1,66
iodo	3,34

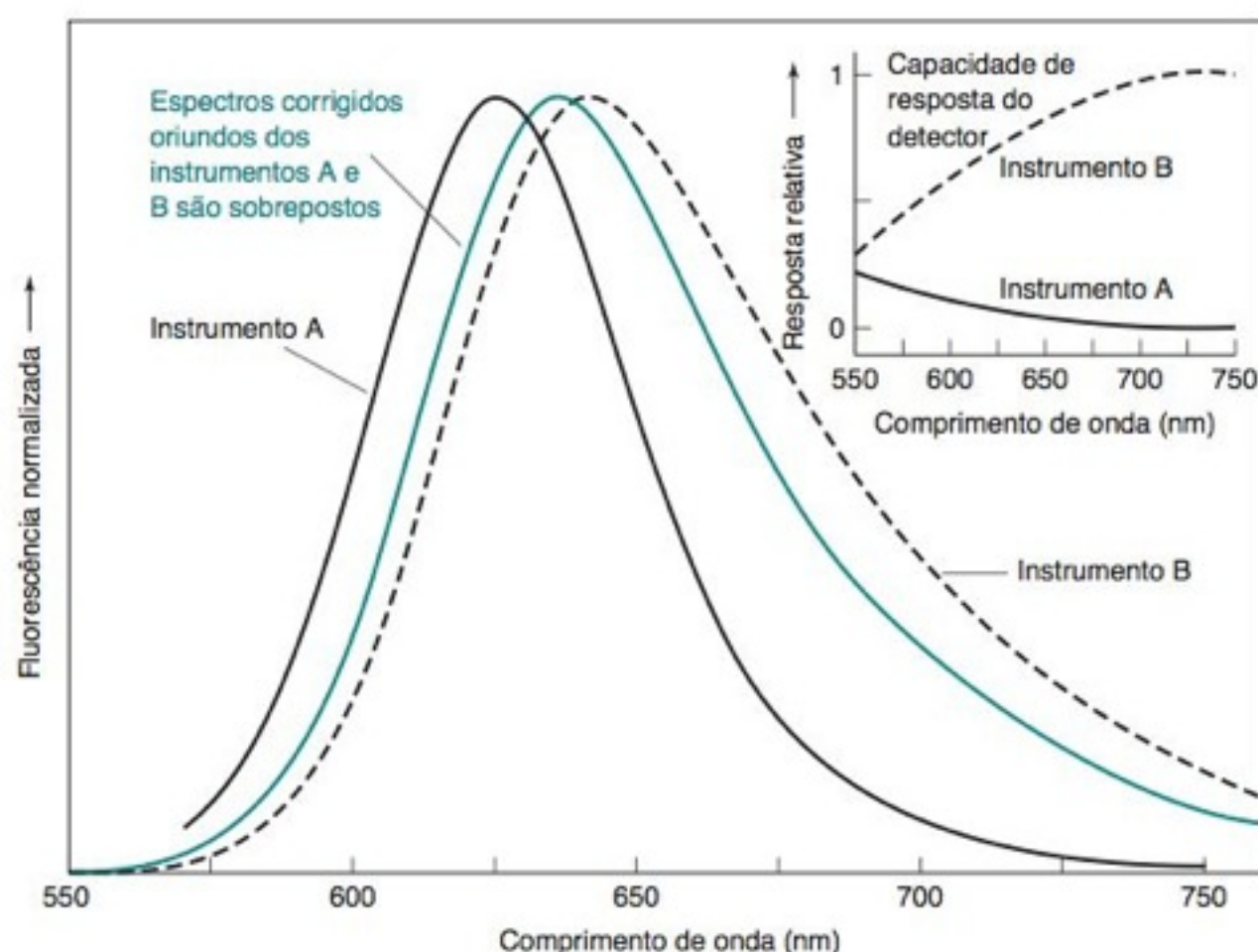


FIGURA 19-18 Espectros de fluorescência não corrigidos da mesma solução obtidos com dois espectrofotômetros diferentes. Depois da resposta de cada detector, os espectros são sobrepostos. [De U. Resch-Genger e P. Nording, Sigma-Aldrich Certified Luminescence Standards application note. Cortesia de Sigma-Aldrich, St. Louis, MO.]

frequência no vácuo. Como a velocidade da luz (c/n) dentro de um meio qualquer é menor do que no vácuo, o comprimento de onda da luz no meio material diminui em relação ao valor no vácuo porque $\lambda v = c/n$.

Quando a luz é refletida, o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência (Figura 19-19). Quando a luz passa de um meio para outro, sua trajetória sofre uma mudança de inclinação (Prancha 21 do Encarte em Cores). Esse processo, chamado de **refração**, é descrito pela **lei de Snell**:

Lei de Snell:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (19-7)$$

em que n_1 e n_2 são os índices de refração de ambos os meios e θ_1 e θ_2 são os ângulos definidos na Figura 19-19.

EXEMPLO Refração da Luz pela Água

Considere que um raio de radiação da região do visível, se propaga pelo ar (meio 1) em direção à água (meio 2) segundo um ângulo de 45° (θ_1 na Figura 19-19). Com que ângulo, θ_2 , o raio de radiação se desloca através da água?

Solução O índice de refração do ar é praticamente 1 e o da água 1,33. Pela lei de Snell temos

$$(1,00)(\sin 45^\circ) = (1,33)(\sin \theta_2) \Rightarrow \theta_2 = 32^\circ$$

Se você está meio esquecido em como trabalhar com radianos e funções trigonométricas inversas, apresentamos a seguir como resolver a equação anterior para obter θ_2 : $\sin \theta_2 = (\sin 45^\circ)/1,33 = 0,5317$, de modo que $\theta_2 = \sin^{-1}(0,5317) \approx \arcsen(0,5317)$. No Excel, a função inversa do seno é ASIN e os ângulos são expressos em radianos. A função do Excel ASIN (0,5317) retorna um valor de 0,5606 radiano. Graus = $180 \times \frac{\text{radiano}}{\pi} = 180 \times \frac{0,5606}{\pi} = 32^\circ$.

Qual é o valor de θ_2 se o raio incidente for perpendicular à superfície (isto é, $\theta_1 = 0^\circ$)?

$$(1,00)(\sin 0^\circ) = (1,33)(\sin \theta_2) \Rightarrow \theta_2 = 0^\circ$$

Um raio de radiação que incide perpendicularmente não sofre refração.

Teste a Você Mesmo Luz visível atinge a superfície em um ângulo de 45° . Em que ângulo o raio de luz passa através do benzeno: (**Resposta:** 28°)

Fibras Ópticas

As **fibras ópticas** transmitem a radiação de uma extremidade à outra por meio da **reflexão interna total**. Na área de telecomunicações, as fibras ópticas estão substituindo a fiação elétrica, pois são imunes ao ruído elétrico, transmitem dados em velocidades maiores e possibilitam

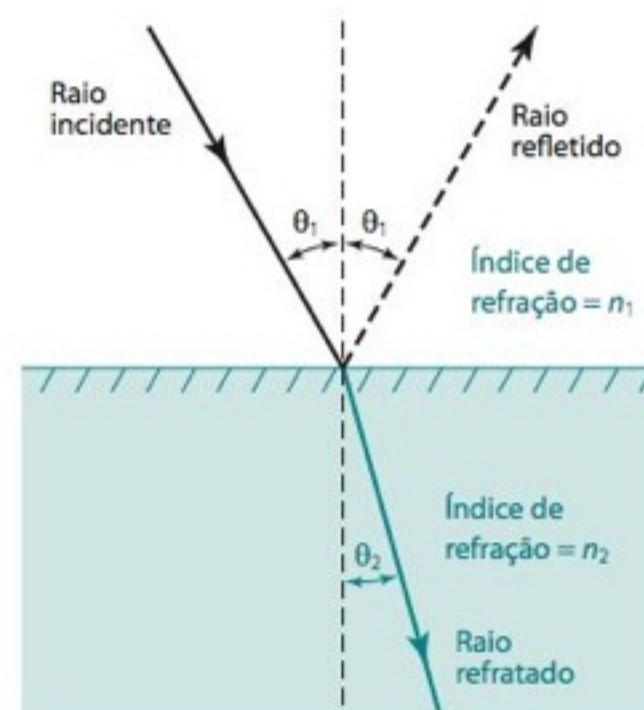


FIGURA 19-19 Ilustração da lei de Snell: $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$. Quando a radiação passa do ar para outro meio qualquer, quanto maior for o índice de refração desse meio, menor será o valor de θ_2 .

a transmissão, simultânea, de mais sinais. No controle de processos, as fibras óticas podem trazer um sinal óptico de dentro de um reator químico para um espectrofotômetro.

Uma fibra ótica flexível possui uma parte central transparente com índice de refração elevado e é envolvida por um revestimento, também transparente, com um baixo índice de refração (Figura 19-20a). O revestimento é recoberto por uma cobertura plástica protetora. A parte central e o revestimento de baixo índice de refração podem ser feitos com vidro ou polímeros.

Suponhamos que um raio de radiação atinge a parede da parte central da fibra, na Figura 19-20b, com um ângulo de incidência θ_i . Parte do raio é refletida para dentro da parte central e parte pode ser transmitida para dentro do revestimento em um ângulo de refração θ_r (Prancha 22 do Encarte em Cores). Se o índice de refração da parte central é n_1 e o índice do revestimento é n_2 , a lei de Snell (Equação 19-7) nos diz que

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_r \Rightarrow \sin \theta_r = \frac{n_1}{n_2} \sin \theta_i \quad (19-8)$$

A radiação que se propaga de uma região com alto índice de refração (n_1) para uma região de baixo índice de refração (n_2), é totalmente refletida se o valor do ângulo de incidência exceder o ângulo crítico dado por $\sin \theta_{\text{crítico}} = n_2/n_1$.

Se $(n_1/n_2) \sin \theta_i$ é maior que 1, nenhuma radiação é transmitida para dentro do revestimento, pois $\sin \theta_r$ não pode ser maior do que 1. Neste caso, θ_i ultrapassa o ângulo crítico para a reflexão interna total. Se $n_1/n_2 > 1$, existe uma faixa de ângulos θ_i em que essencialmente toda a radiação será refletida nas paredes da parte central da fibra e uma quantidade desprezível entra no revestimento que envolve a parte central. Todos os raios que entram em uma extremidade da fibra, dentro de um certo cone de aceitação, emergem na outra extremidade da fibra com muito pouca perda.

Optodos

Podemos produzir sensores ópticos para análises específicas, depositando uma camada quimicamente sensível na extremidade de uma fibra. Um sensor baseado em uma fibra ótica é chamado um **optodo** (ou *optrodo*), uma palavra formada por “óptico” e “eletrodo”. Têm sido desenvolvidos optodos para responder a diversos analitos, tais como O_2 dissolvido e pH, Li^+ no sangue, NO em células e sulfitos em alimentos.¹⁸

A extremidade do optodo sensível ao O_2 na Prancha 23 do Encarte em Cores está recoberta com uma camada de polímero contendo um complexo de Ru(II). A luminescência do Ru(II) é *suprimida* (diminuída) pelo O_2 , conforme discutido na Seção 18-6. O optodo é inserido dentro de uma amostra, que pode ser tão pequena quanto 100 fL (100×10^{-15} L), presente em uma lâmina de microscópio. O grau de supressão de fluorescência nos fornece a concentração de O_2 na amostra. O limite de detecção é de 10 amol de O_2 . Incorporando a enzima glicose oxidase (Reação 16-13), o optodo se torna um sensor de glicose com um limite de detecção de 1 fmol de glicose.¹⁹ Um optodo para a medida da demanda bioquímica de oxigênio (Boxe 15-2) usa células de levedura imobilizadas em uma membrana para consumir O_2 e Ru(II) luminescente para medir o O_2 .²⁰

Questão Quantas moléculas existem em 10 amol? (**Resposta:** 6 milhões)

Espectrofotômetro de Fibra Óptica

Podemos ver agora o espectrofotômetro usado na injeção de fluxo e a análise de injeção sequencial. A Figura 18-10 mostrou as principais características da injeção de fluxo, incluindo uma célula de fluxo para medir absorbância. A amostra flui através de uma célula cilíndrica irradiada em uma extremidade com radiação na faixa do visível levada por uma fibra ótica a partir de uma lâmpada de tungstênio-halogênio. Na outra extremidade da célula de fluxo, uma fibra ótica leva a luz transmitida para um espectrofotômetro. A Figura 18-16 mostra um analisador sequencial com uma célula de fluxo. Na Figura 18-12 utiliza-se um espectrofotômetro de fibra ótica para medir fluorescência.

A Figura 19-21 mostra o trem óptico do espectrofotômetro. Uma fibra ótica proveniente da célula de fluxo leva radiação através do conector 1 e da fenda de entrada 2. A

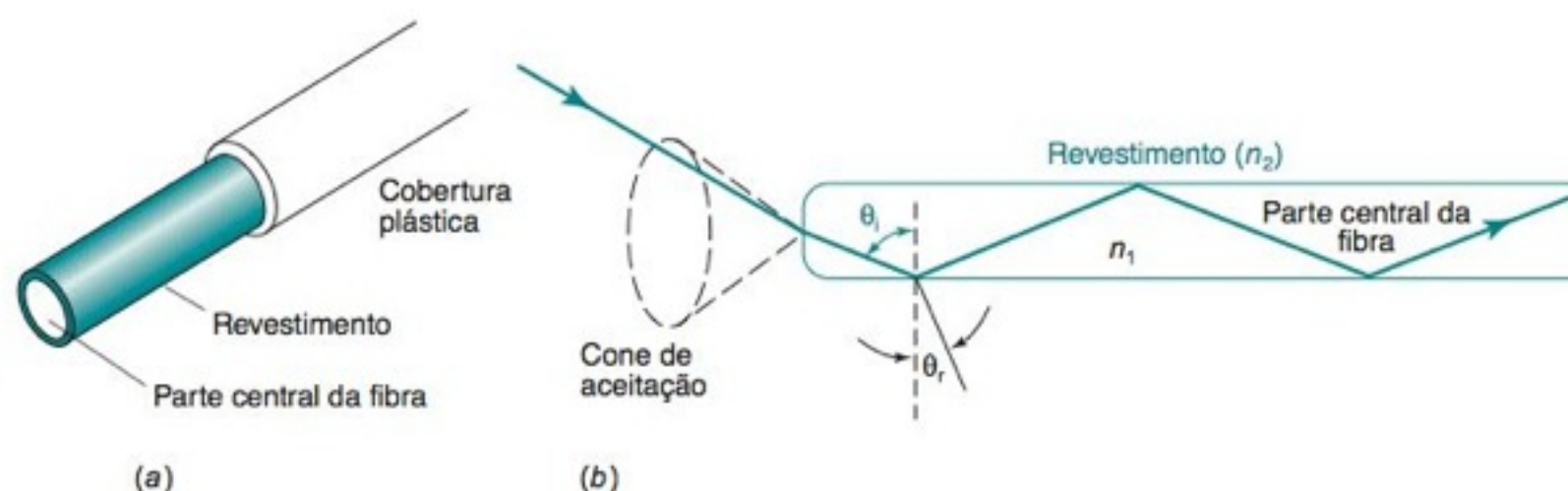


FIGURA 19-20 (a) Constituição de uma fibra ótica e (b) princípio de operação. Qualquer raio de radiação que penetra em uma região cônica, denominada cone de aceitação, é totalmente refletido na parede da fibra.

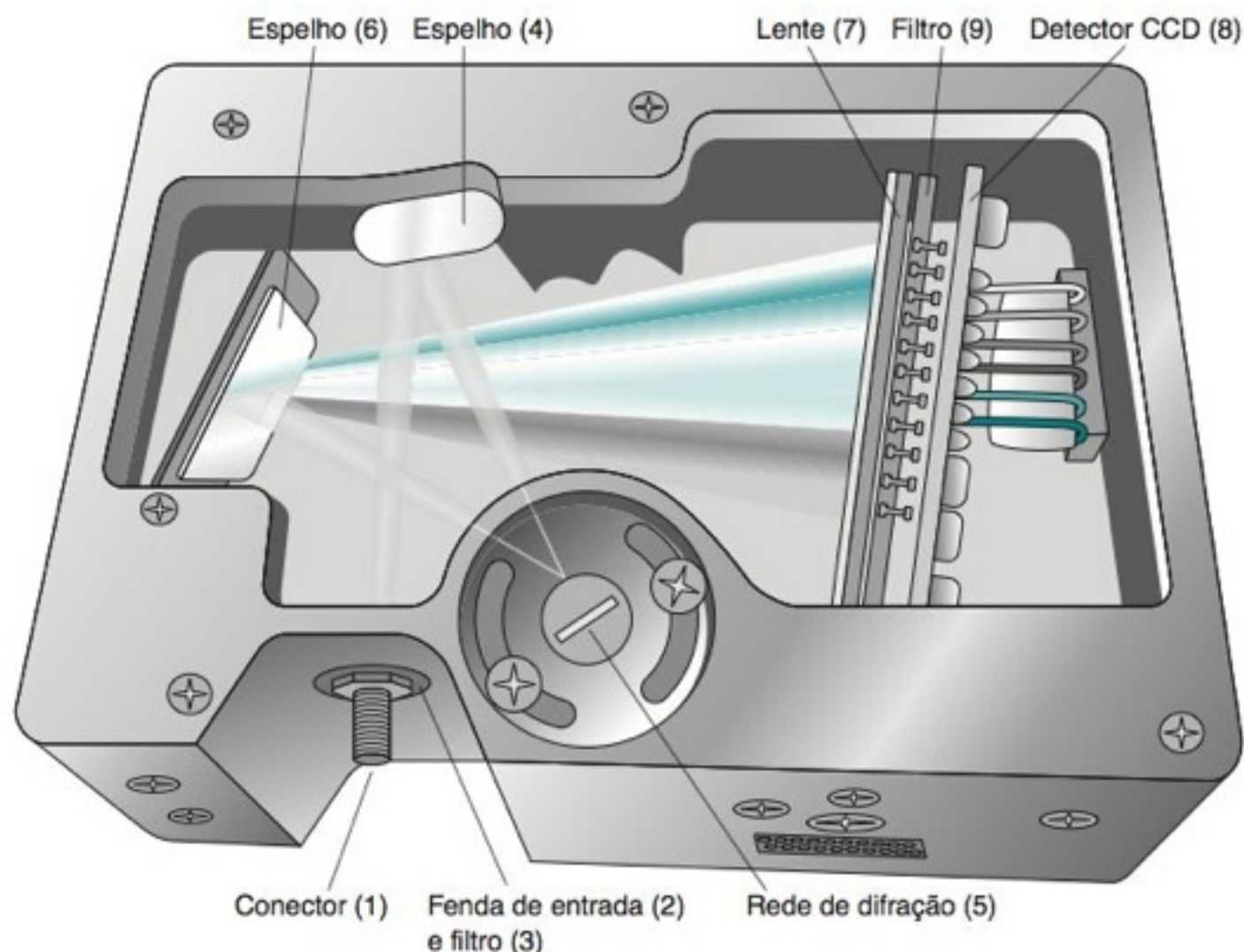


FIGURA 19-21 Trem óptico do espectrofotômetro de fibra óptica USB 4000 da Ocean Optics utilizado na injeção de fluxo e na análise de injeção sequencial. Esse espectrofotômetro em miniatura se ajusta em sua mão e pesa 190 gramas. [Cortesia da Ocean Optics, Dunedin, FL.]

largura da fenda de entrada determina quantas linhas da rede de difração serão iluminadas e, portanto, a resolução do monocromador (Equação 19-3). O filtro 3 permite que somente uma banda limitada de comprimentos de onda entre no espectrofotômetro. O espelho 4 colima o feixe de modo que todos os raios são paralelos. A rede de difração 5 dispersa a radiação nos comprimentos de onda que a compõem. O espelho 6 foca a radiação difratada para dentro da lente de coleta cilíndrica 7, que direciona a radiação para o detector 8, um dispositivo de carga acoplada de 3 648 pixels. Cada pixel, cujo tamanho físico tem $8\ \mu\text{m}$ de largura e $200\ \mu\text{m}$ de altura, recebe uma faixa de comprimentos de onda. O filtro 9, localizado entre as lentes 7 e o detector 8, bloqueia a radiação difratada de segunda e terceira ordem ($n = 2$ e $n = 3$).

Quando um usuário compra o espectrofotômetro, ele especifica a faixa de comprimento de onda de interesse para a sua aplicação. O fabricante instala a rede de difração e os filtros na fábrica para a faixa de comprimento de onda desejada. O espectrômetro é capaz de operar em partes da faixa de 200 a 1 100 nm com diferentes redes de difração de filtros. A radiação parasita é de $\sim 0,05$ a $0,1\%$. O instrumento requer apenas 4 ms para medir um espectro. O sinal pode ser integrado durante 10 s para melhorar a razão sinal/ruído (Seção 19-6). Não existem partes móveis neste instrumento robusto e relativamente barato.

Reflectância Total Atenuada

A Figura 19-20 mostrou a reflexão interna total de um raio de radiação à medida que ele se desloca ao longo de uma fibra óptica. O mesmo comportamento é observado em uma camada plana de um material cujo índice de refração, n_1 , é maior que o índice de refração das vizinhanças, n_2 . Uma camada plana onde a radiação é totalmente refletida é chamada de **guia de onda**. Um sensor químico pode ser construído, depositando-se uma camada quimicamente sensível em uma guia de onda.²¹

Quando a onda de radiação na Figura 19-20 atinge a parede, o raio é totalmente refletido se o valor de θ_i supera o ângulo crítico dado por $\sin \theta_{\text{crítico}} = n_2/n_1$. Embora a radiação seja totalmente refletida, o campo elétrico da radiação penetra em uma certa extensão da camada de baixo índice de refração, que envolve a parte central. A Figura 19-22 mostra que o campo decresce exponencialmente dentro dessa camada de baixo índice de refração. A parte da radiação que penetra na parede de uma fibra óptica, ou de uma guia de onda, é chamada uma **onda evanescente**.

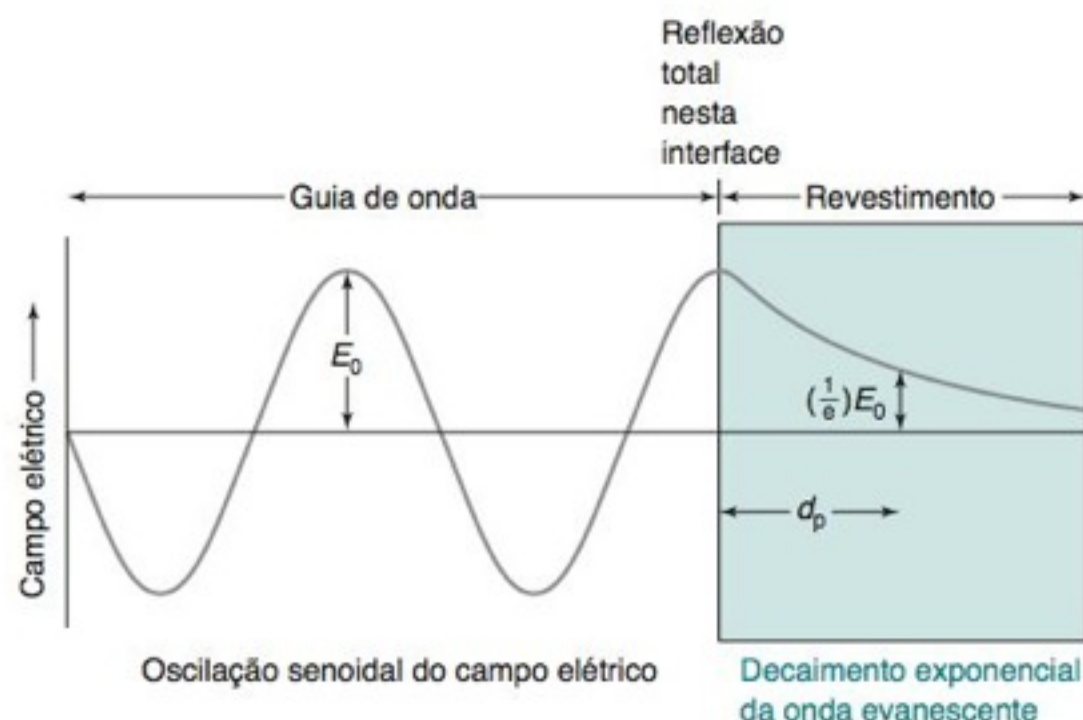
O campo elétrico (E) da onda evanescente na Figura 19-22 decai de acordo com

$$\frac{E}{E_0} = e^{-x/d_p} \quad \left(d_p = \frac{\lambda/n_1}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta_i - (n_2/n_1)^2}} \right) \quad (19-9)$$

em que E_0 é a intensidade do campo na interface refletora, x é a espessura do revestimento de baixo índice de refração e λ é o comprimento de onda da radiação no vácuo. A **profundidade de penetração**, d_p , é a distância na qual o campo evanescente tem seu valor

Evanescente significa "efêmero" ou "passageiro". A radiação "escapa" da guia de onda, mas sua intensidade cai a zero em uma curta distância.

FIGURA 19-22 Comportamento de uma onda eletromagnética quando ela atinge uma superfície na qual é totalmente refletida. O campo penetra a barreira refletora e desaparece exponencialmente.



diminuído a $1/e$ de seu valor na interface. Consideremos uma guia de onda com $n_1 = 1,70$ e $n_2 = 1,45$, dando um ângulo crítico de $58,5^\circ$. Se a radiação, com um comprimento de onda de 590 nm , tem um ângulo de incidência de 70° , então a sua profundidade de penetração será de 140 nm . Esta profundidade é suficientemente grande para a radiação interagir com várias camadas de moléculas grandes, como, por exemplo, as proteínas, cujas dimensões são da ordem de 10 nm .

A Figura 19-23a nos mostra um sensor de infravermelho de **reflectância total atenuada** para a medida de cafeína em refrigerantes. A expressão “atenuada” significa “diminuída”. O cristal de diamante no lado direito do diagrama atua como um guia de onda; ele tem uma superfície superior circular cujo diâmetro é de 3 mm . Quando a radiação passa através do cristal, ela é totalmente refletida três vezes. A superfície superior está em contato com um canal de líquido feito em um bloco de poli(tetrafluoroetileno) (Teflon®). No centro do canal existem 5 mg de pérolas de adsorvente hidrofóbico feitas de poliestireno-divinilbenzeno (Figura 25-1) mantidas no lugar por um pedaço de algodão. Quando o refrigerante flui através do canal, a cafeína é adsorvida pelas pérolas, concentrando-se nas suas superfícies. O açúcar e o corante caramelo presentes no refrigerante não são retidos pelas pérolas.

A onda evanescente da radiação infravermelha se deslocando através da guia de onda de diamante se estende para dentro das pérolas adsorvedoras. Quando a cafeína está presente, os comprimentos de onda absorvidos pela cafeína são atenuados. O espectro resultante é mostrado na Figura 19-23b. Cada pico no espectro surge de um modo vibracional da cafeína. A área integrada sob o espectro inteiro é considerada como o sinal neste experimento.

O dispositivo de injeção sequencial (Seção 18-4) na Figura 19-23a realiza as seguintes operações. Primeiro, 2 mL de água são bombeados através da célula do detector e um espectro de fundo é registrado. A seguir, 3 mL de refrigerante ou de padrão são bombeados através da célula. A cafeína é retida pelas pérolas enquanto o açúcar e o corante de caramelo no refrigerante não são retidos. Depois de lavar as pérolas com 2 mL de água para remover o açúcar e o corante, um segundo espectro é registrado. O espectro de fundo é subtraído do segundo espectro para obter um espectro cuja intensidade integrada é proporcional à concentração de cafeína no refrigerante. Finalmente, as pérolas são lavadas com $0,25 \text{ mL}$ de acetonitrila, o que remove quantitativamente a cafeína. O procedimento pode ser repetido indefinidamente para medir mais amostras e padrões.

Ressonância de Plasmons de Superfície²²

Elétrons de condução em um metal são praticamente livres para se moverem em resposta à aplicação de um campo elétrico. Uma *onda de plasma de superfície*, também chamada de *plasmon de superfície*, é uma onda eletromagnética que se propaga ao longo da fronteira entre um metal e um *dielétrico* (um isolante elétrico). O campo eletromagnético diminui exponencialmente em ambas as camadas, mas é concentrado na camada do dielétrico.

A Figura 19-24a apresenta os elementos essenciais em uma medição comum de **ressonância de plasmons de superfície**. A radiação monocromática, cujo campo elétrico oscila no plano da página é direcionada a um prisma cuja face inferior é recoberta com $\sim 50 \text{ nm}$ de ouro. A superfície inferior do ouro, por sua vez, é recoberta por uma camada de substância química ($\sim 2\text{-}20 \text{ nm}$) que se liga seletivamente a um analito de interesse. Quando o ângulo de incidência, θ , é pequeno, grande parte da radiação (mas não toda) é refletida pelo ouro. Quando θ aumenta, atingindo o ângulo crítico para reflexão interna total, a re-

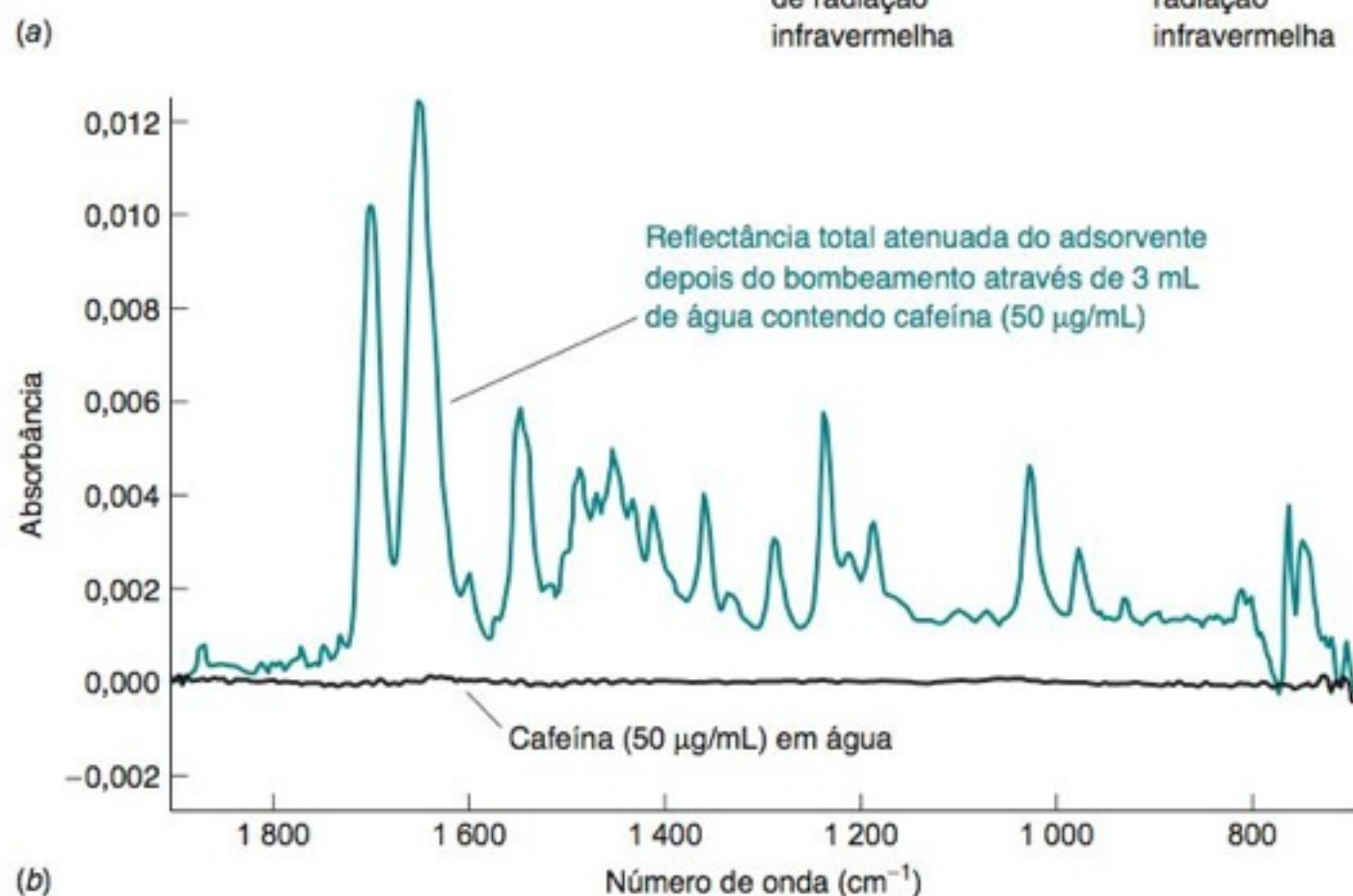
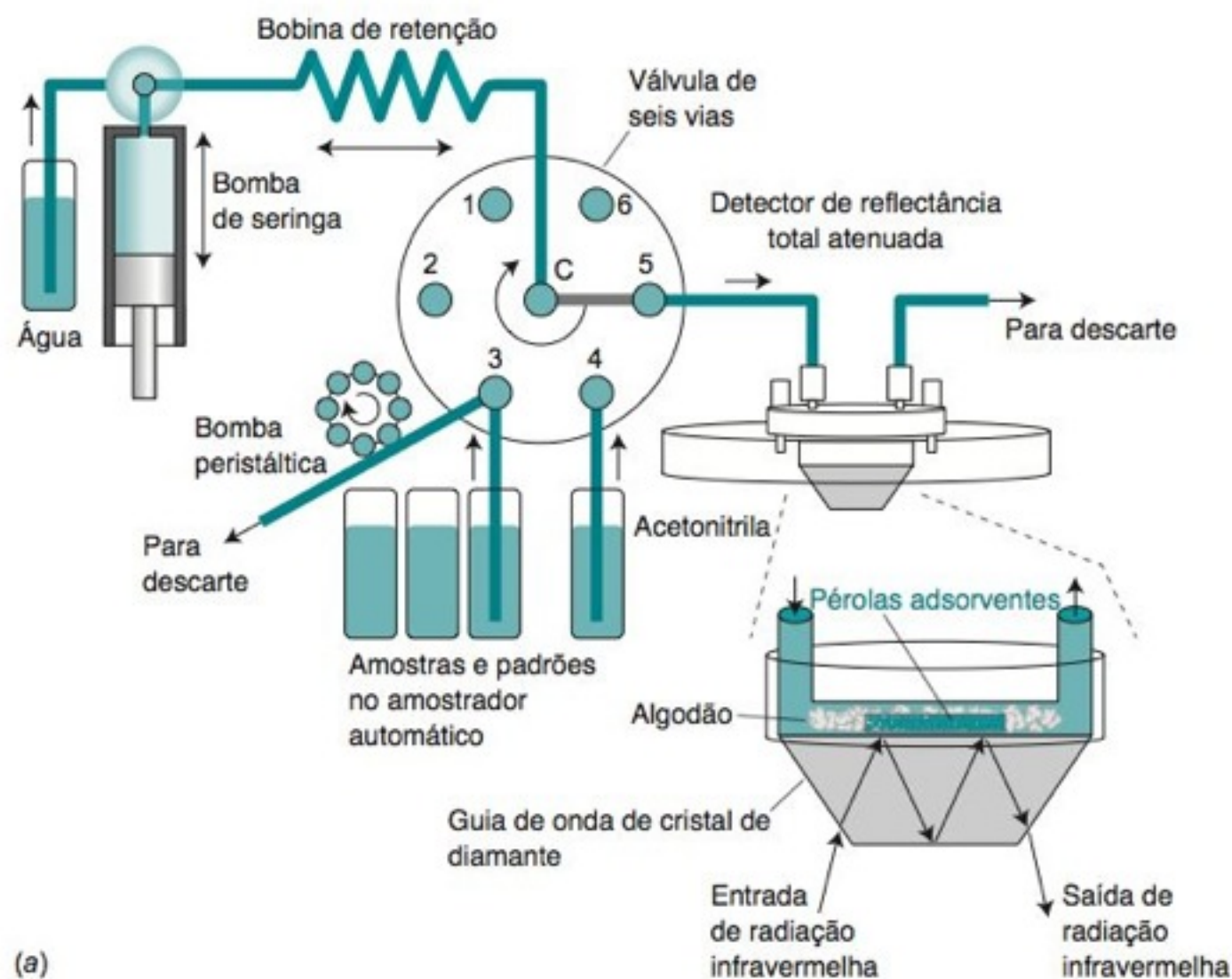
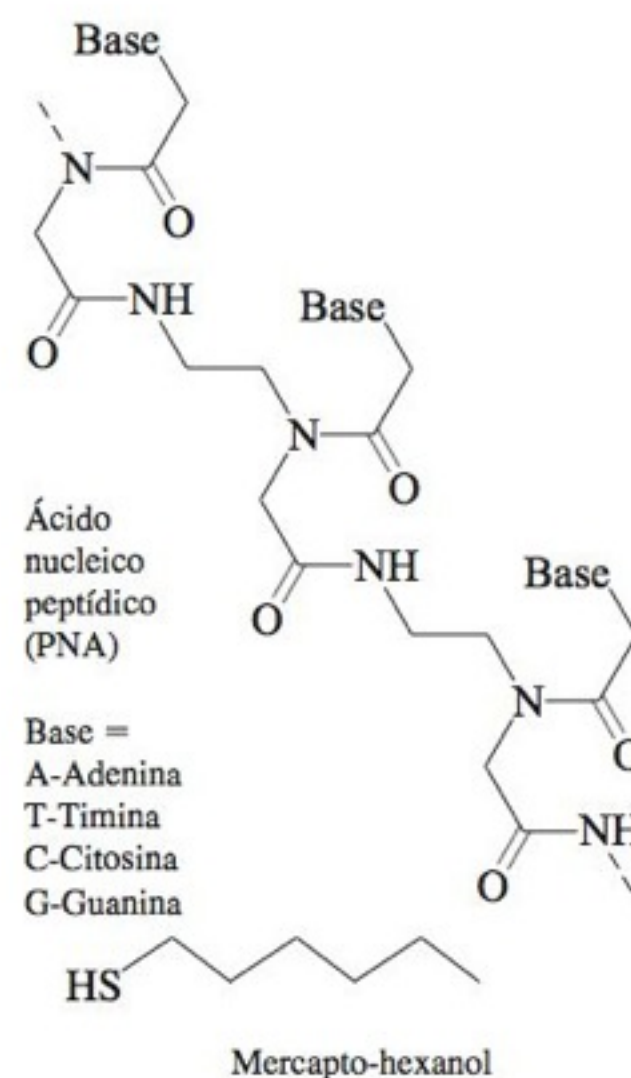


FIGURA 19-23 (a) Dispositivo de injeção sequencial para medida de cafeína em refrigerantes por reflectância total atenuada do analito retido pelas pérolas adsorventes. (b) Espectro de reflectância total atenuada de cafeína adsorvida de 3 mL de padrão contendo 50 µg de cafeína/mL. [Adaptado de M. C. Alcudia-León, R. Lucena, S. Cárdenas e M. Valcárcel, "Characterization of an Attenuated Total Reflection-Based Sensor for Integrated Solid-Phase Extraction and Infrared Detection", *Anal. Chem.* **2008**, 80, 1146.]

fletividade é, idealmente, 100%. Quando θ aumenta ainda mais, um plasmon de superfície (nuvem de elétrons oscilante) é formado, absorvendo energia da radiação incidente. Como parte da energia é absorvida na camada de ouro, a refletividade é menor que 100%. Existe uma pequena faixa de valores de ângulos na qual o plasmon encontra-se em ressonância com a radiação incidente, dando origem à banda estreita na curva da Figura 19-24b. À medida que θ continua aumentando acima da condição de ressonância, menos energia é absorvida e a refletividade aumenta.

O ângulo no qual a refletividade é um mínimo depende do índice de refração de todas as camadas mostradas na Figura 19-24a. O ângulo para refletividade mínima na Figura 19-24b muda de $\sim 0,1^\circ$ quando uma fina camada de polímero recobre o ouro. Quando o analito se liga à camada sensível quimicamente sobre o ouro, o índice de refração dessa camada sofre uma pequena mudança acarretando uma pequena mudança no ângulo de refletividade mínima. Instrumentos comerciais podem medir variações no ângulo de ressonância de plasmons de superfície com uma precisão de $\sim 10^{-4}$ a 10^{-5} graus. No caso de biossensores a camada sensível quimicamente poderia conter um anticorpo ou antígeno, DNA ou RNA, uma proteína ou um carboidrato que possam ter uma interação seletiva com determinado analito.

A Figura 19-25 mostra um esquema através do qual a ressonância de plasmons de superfície pode detectar uma sequência específica de DNA. Um recobrimento de ouro sobre um prisma é tratado com um ácido nucleico peptídico sintético e mercapto-hexanol. O *ácido nucleico peptídico* (sigla em inglês, PNA) tem as mesmas bases que o DNA (abreviadas por A, T, C e G), mas o esqueleto fosfato-açúcar desoxirribose do DNA é substituído por um esqueleto peptídico. Um átomo de enxofre em uma extremidade da cadeia do PNA se liga à superfície do ouro. O mercapto-hexanol ocupa sítios de ligação no ouro que não es-



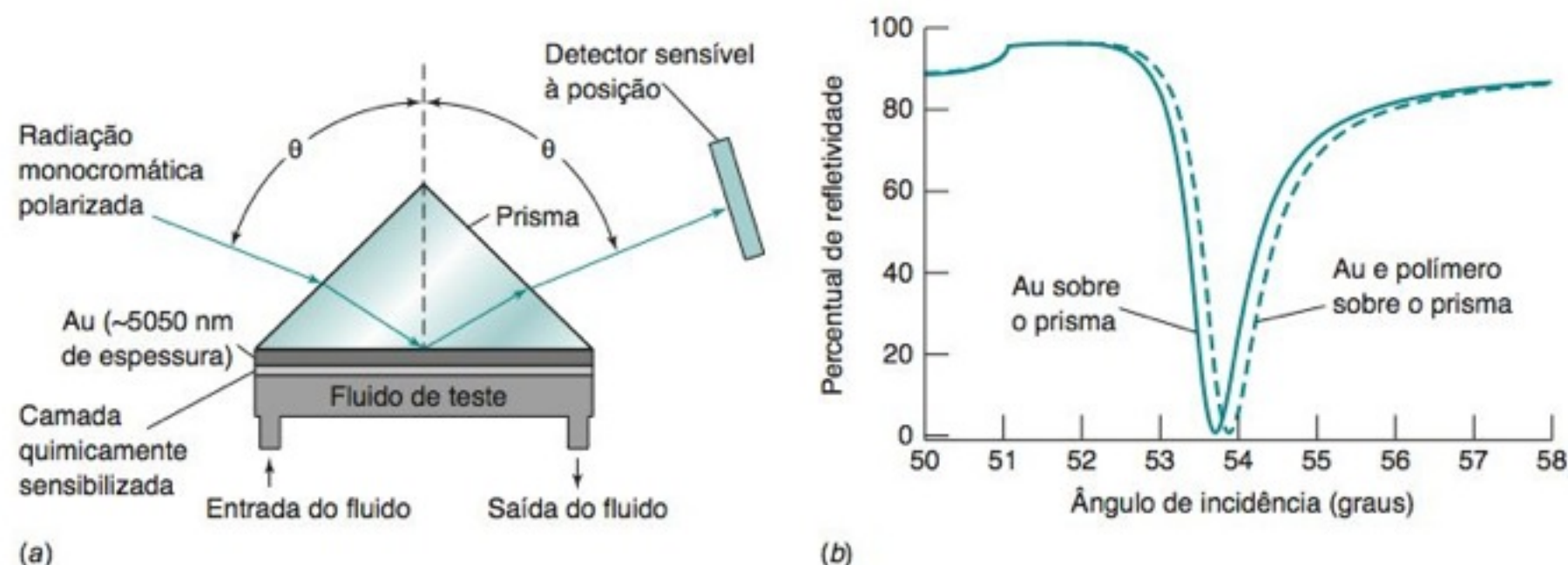


FIGURA 19-24 (a) Elementos essenciais em uma medição de ressonância de plasmons de superfície. (b) Refletividade versus ângulo, θ . [Adaptado de J. M. Brockman, B. P. Nelson e R. M. Corn, "Surface Plasmon Resonance Imaging Measurements of Ultrathin Organic Films", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2000**, 51, 41.]

tão ocupados pelo PNA. O complexo (chamado *híbrido*) entre o PNA e uma fita de DNA complementar é mais forte do que o complexo entre duas fitas do DNA complementar. O sensor é desenvolvido para detectar uma sequência específica e curta do DNA que é complementar ao PNA sintético. Quando uma mistura de fitas do DNA é incubada com PNA, somente o DNA complementar se liga fortemente. O DNA não complementar por ser retirado por lavagem. Os híbridos de DNA e PNA são mais estáveis a variações de temperatura e força iônica do que os híbridos de DNA com DNA.

Antes da exposição do DNA desconhecido a superfície Au-PNA, a *biotina* é ligada à extremidade de cada fita de DNA. A biotina é uma vitamina B essencial. A proteína *estreptavidina* é uma proteína tetramérica de 53 000 daltons isolada da bactéria *Streptomyces avidinii*. Ela tem uma forte afinidade específica pela biotina com uma constante de formação de 10^{15} . Quando a biotina-DNA é exposta à estreptavidina, a proteína se liga firmemente à biotina (Figura 19-25).

A linha contínua na Figura 19-26 é a ressonância de plasmons de superfície do filme de ouro com PNA e mercapto-hexanol ligados. Quando DNA complementar marcado com biotina se liga ao PNA, a ressonância mostrada pela linha pontilhada é quase que imperceptivelmente deslocada devido à quantidade de DNA que está ligada ser muito pequena e o índice de refração da fina camada de superfície ser pouco modificado. Quando a estreptavidina é adicionada, a proteína grande se liga à biotina na extremidade de todo DNA. A proteína massiva muda suficientemente o índice de refração do filme orgânico

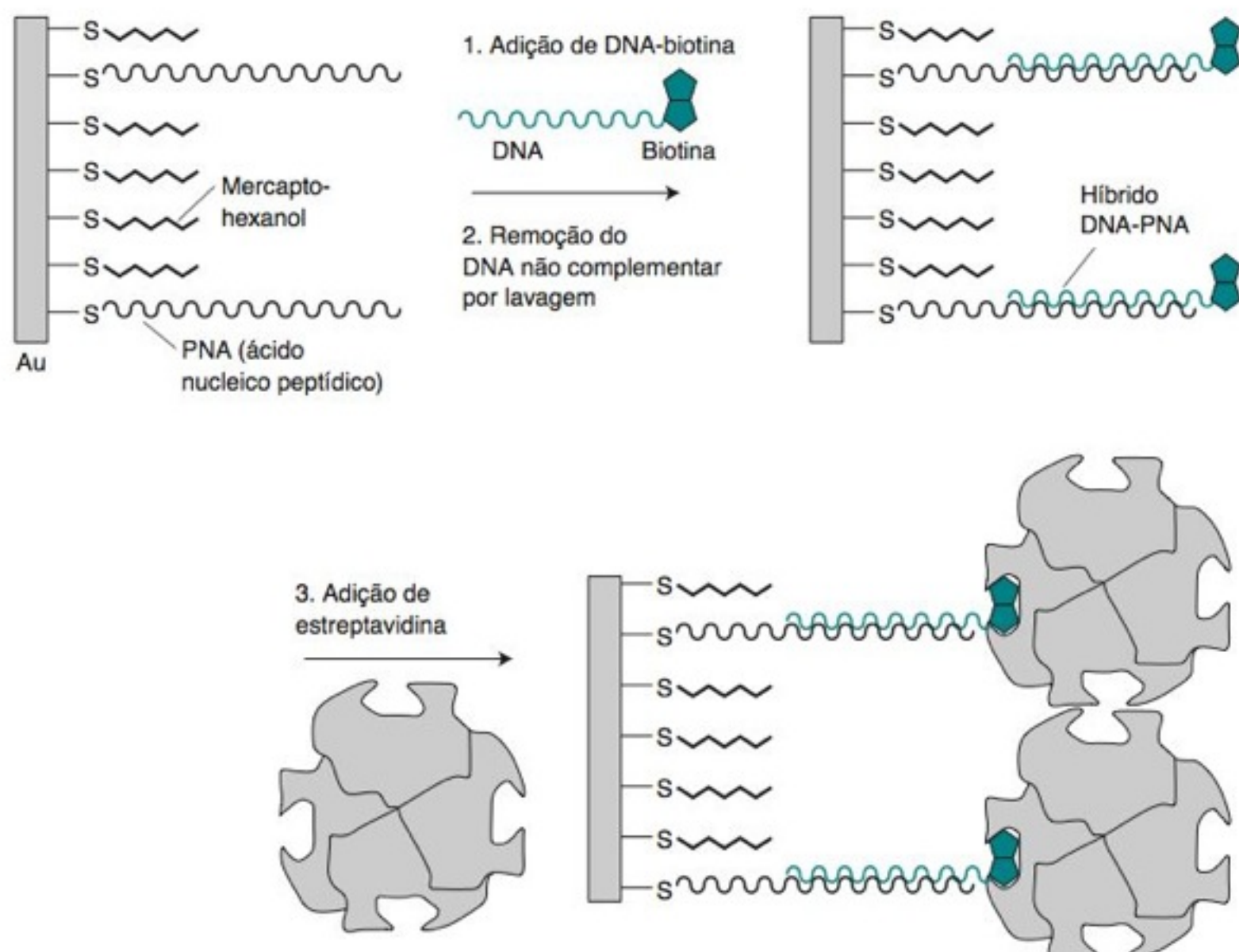
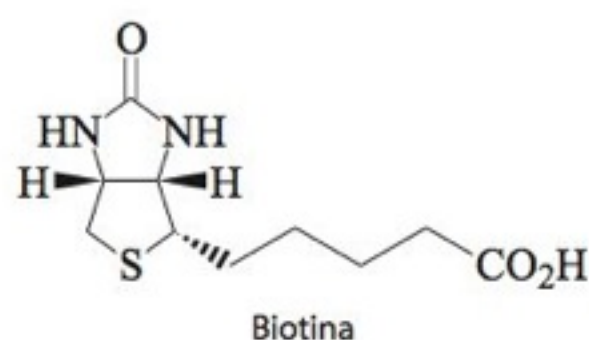


FIGURA 19-25 Esquema para detecção de uma sequência específica de DNA por ressonância de plasmons de superfície.

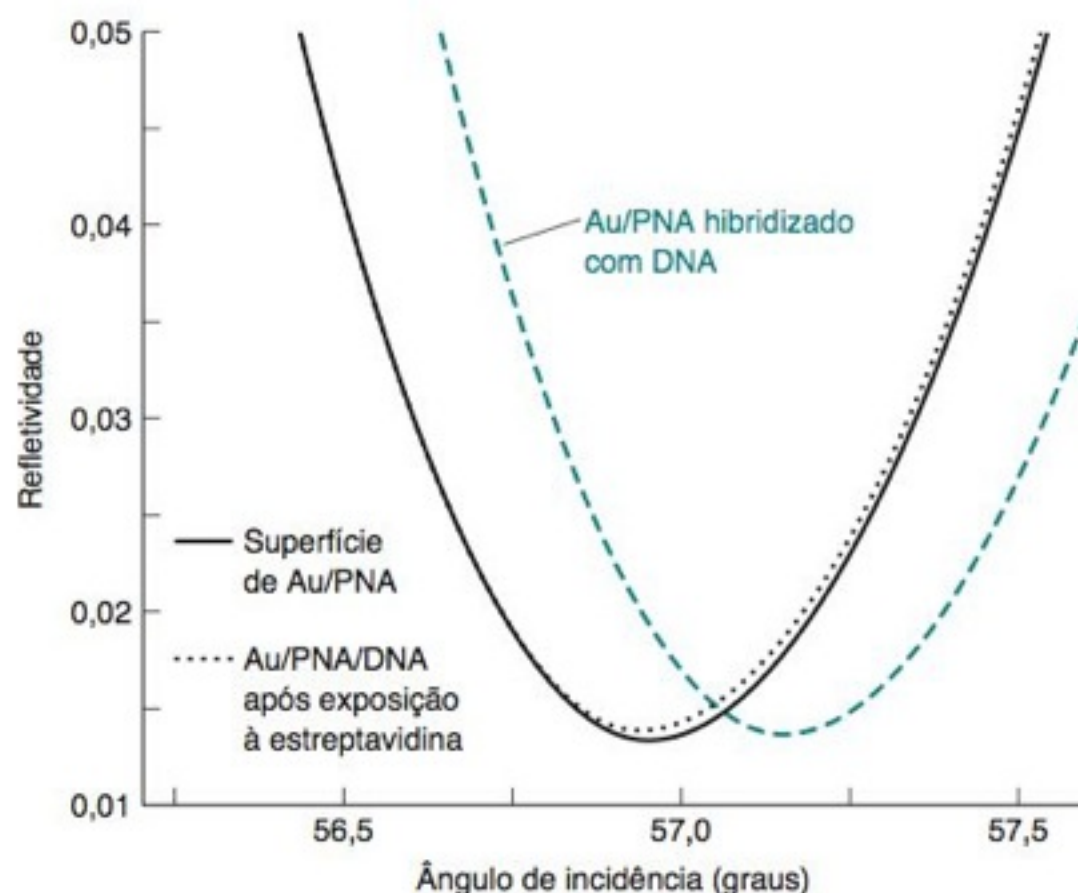


FIGURA 19-26 Ocorre um pequeno deslocamento do ângulo de ressonância de plasmons de superfície quando uma pequena fita de DNA se liga ao PNA complementar em uma superfície de ouro. Um grande deslocamento é observado quando a proteína estreptavidina se liga à biotina na extremidade do DNA. [De J. Liu, S. Tian, L. Tiefenauer, P. E. Nielsen e W. Knoll, "Simultaneously Amplified Electrochemical and Surface Plasmon Detection of DNA Hybridization Based on Ferrocene-Streptavidin Conjugates", *Anal. Chem.* **2005**, 77, 2756.]

para deslocar a posição de ressonância de $0,3^\circ$ (linha tracejada na Figura 19-26). O sinal na Figura 19-26 surge de $\sim 1 \times 10^{12}$ moléculas de PNA por centímetro quadrado de superfície de ouro. O DNA com 12 bases de nucleotídeos e uma incompatibilidade com o PNA não se liga ao PNA.

19-5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier²³

Vimos que um conjunto de fotodiodos ou um dispositivo de carga acoplada podem medir um espectro inteiro de uma única vez. O espectro é decomposto nos comprimentos de onda que o compõem, e cada pequena faixa de comprimentos de onda é direcionada a um dos elementos do detector. Para a região do infravermelho, o método mais importante para a observação de um espectro inteiro de uma só vez é a *espectroscopia com transformada de Fourier*.

Análise de Fourier

A **análise de Fourier** é um procedimento em que uma curva é decomposta na soma dos termos seno e cosseno, chamada *série de Fourier*. Para analisarmos a curva na Figura 19-27, que compreende o intervalo $x_1 = 0$ a $x_2 = 10$, a série de Fourier possui a forma

$$\begin{aligned} \text{Série de Fourier: } y &= a_0 \sin(0\omega x) + b_0 \cos(0\omega x) + a_1 \sin(1\omega x) + b_1 \cos(1\omega x) \\ &\quad + a_2 \sin(2\omega x) + b_2 \cos(2\omega x) + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} [a_n \sin(n\omega x) + b_n \cos(n\omega x)] \end{aligned} \quad (19-10)$$

em que

$$\omega = \frac{2\pi}{x_2 - x_1} = \frac{2\pi}{10 - 0} = \frac{\pi}{5} \quad (19-11)$$

A Equação 19-10 mostra que o valor de y , para qualquer valor de x , pode ser expresso por uma soma infinita de ondas seno e cosseno. Os termos sucessivos correspondem às ondas seno e cosseno com frequência crescente.

A Figura 19-28 mostra como sequências de três, cinco ou nove ondas seno e cosseno dão aproximações cada vez melhores para a curva na Figura 19-27. Os coeficientes a_n e b_n , necessários para construir as curvas na Figura 19-28, são dados na Tabela 19-3.

Interferometria

A essência de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier é o **interferômetro** visto na Figura 19-29. A radiação proveniente da fonte à esquerda chega ao *divisor de feixe*, que transmite uma parte da radiação e reflete outra parte. Para facilitar nossa discussão, vamos considerar um feixe de radiação monocromática. (Na realidade, um espectrofotômetro com transformada de Fourier usa uma fonte contínua de radiação in-

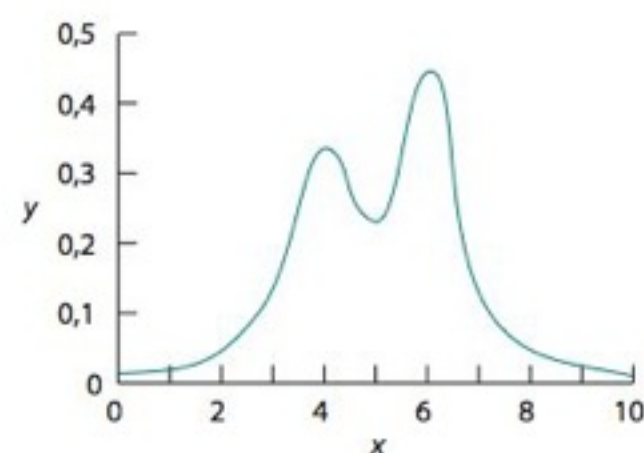
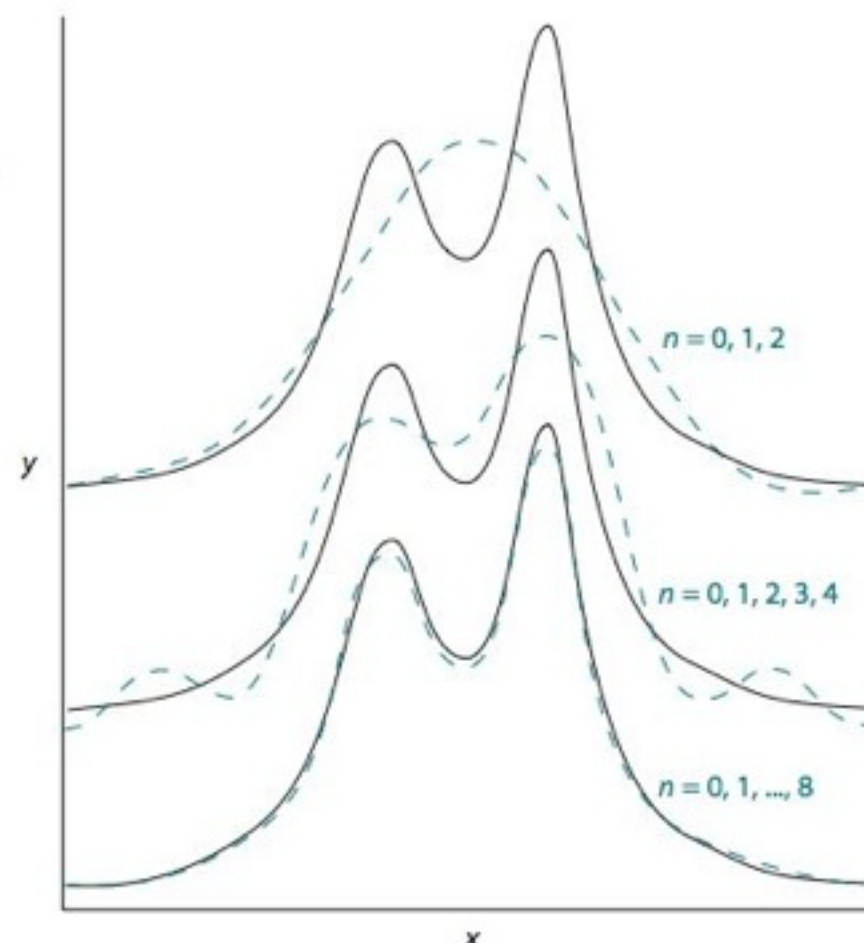


FIGURA 19-27 Uma curva para ser decomposta em uma soma dos termos seno e cosseno pela análise de Fourier.

TABELA 19-3 Coeficientes de Fourier para a Figura 19-28

n	a_n	b_n
0	0	0,136 912
1	-0,006 906	-0,160 994
2	0,015 185	0,037 705
3	-0,014 397	0,024 718
4	0,007 860	-0,043 718
5	0,000 089	0,034 864
6	-0,004 813	-0,018 858
7	0,006 059	0,004 580
8	-0,004 399	0,003 019

FIGURA 19-28 Reconstrução da curva da Figura 19-27 por meio de uma série de Fourier. A linha contínua é a curva original e as linhas tracejadas são feitas a partir de uma série de $n = 0$ até $n = 2, 4$, ou 8 na Equação 19-10. Os coeficientes a_n e b_n são dados na Tabela 19-3.



Albert Michelson desenvolveu, por volta de 1880, o interferômetro e realizou, em 1887, o experimento de Michelson-Morley, por meio do qual descobriu que a velocidade de propagação da luz é independente do movimento da fonte e do observador. Essa experiência de grande importância levou Einstein à teoria da relatividade. Michelson também usou o interferômetro para criar o precursor do padrão atual de comprimento baseado no comprimento de onda da luz. Ele recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1907 "pela precisão dos instrumentos ópticos e pelas investigações espectroscópicas e metrológicas realizadas com auxílio destes mesmos instrumentos".

fravermelha, e não uma fonte monocromática.) Suponhamos que o divisor de feixe reflete metade da radiação e transmite a outra metade. Quando a radiação alcança o divisor de feixe no ponto O, uma parte dela é refletida para um espelho estacionário, situado a uma distância OS, e a outra parte é transmitida para um espelho móvel, situado a uma distância OM. Os raios refletidos pelos espelhos retornam ao divisor de feixe, onde metade de cada raio é transmitida e metade é refletida. Um raio recombinado se desloca em direção ao detector e outro retorna para a fonte.

Normalmente, os percursos OM e OS não são iguais, de modo que as duas ondas chegam ao detector fora de fase. Se as duas ondas estiverem em fase, elas interferem construtivamente de modo a produzir uma nova onda com o dobro da amplitude, como vemos na Figura 19-8. Se as ondas tiverem uma diferença de fase de meio comprimento de onda (180°), elas interferem entre si destrutivamente e se cancelam. Para qualquer diferença de fase intermediária existe um cancelamento parcial.

A diferença da distância percorrida pelas duas ondas na Figura 19-29 é de $2(OM - OS)$. Essa diferença é chamada de *atraso*, δ . A interferência construtiva ocorre todas as vezes que

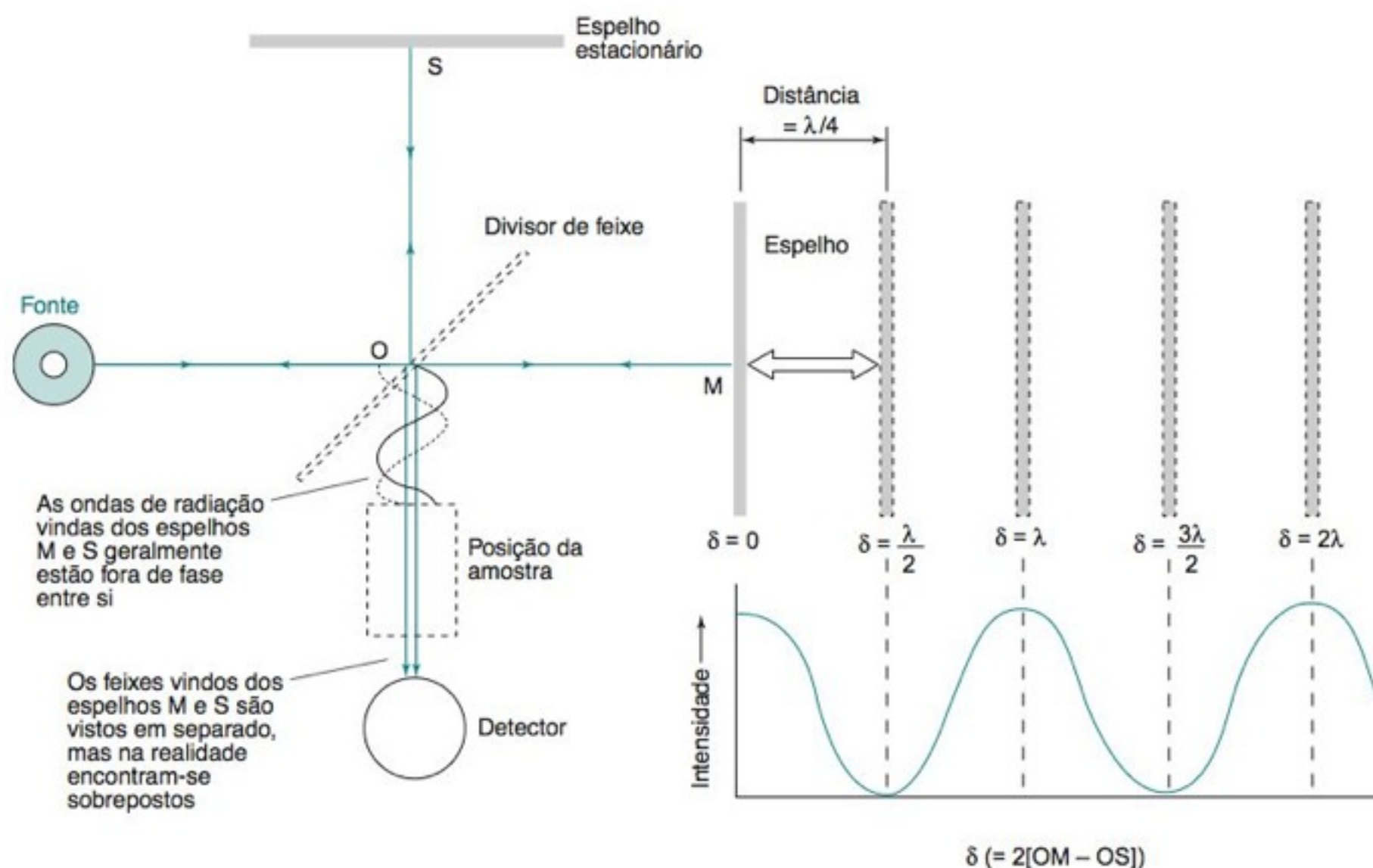


FIGURA 19-29 Diagrama esquemático do interferômetro de Michelson. A resposta do detector em função do atraso ($= 2[OM - OS]$) é vista para o caso de radiação incidente monocromática com comprimento de onda λ .

δ é um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ . Um mínimo aparece quando δ é um múltiplo semi-inteiro de λ . Se o espelho M se afasta do divisor de feixe em uma velocidade constante, a radiação que atinge o detector passa por uma sequência de máximos e mínimos, correspondendo a uma interferência que se alterna entre as fases construtiva e destrutiva.

Um gráfico da intensidade de radiação na saída do interferômetro contra o atraso δ é chamado de **interferograma**. Se a radiação proveniente da fonte for monocromática, o interferograma se reduz a uma simples onda cosseno:

$$I(\delta) = B(\tilde{\nu}) \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right) = B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) \quad (19-12)$$

em que $I(\delta)$ é a intensidade da radiação que chega ao detector e $\tilde{\nu}$ é o número de onda ($= 1/\lambda$) da radiação. Obviamente, I é uma função do atraso, δ . $B(\tilde{\nu})$ é uma constante que leva em conta a intensidade da fonte de radiação, a eficiência do divisor de feixe (que nunca fornece exatamente 50% de reflexão e 50% de transmissão) e a resposta do detector. Todos esses fatores dependem de $\tilde{\nu}$. No caso de radiação monocromática, existe apenas um único valor de $\tilde{\nu}$.

A Figura 19-30a mostra o interferograma produzido pela radiação monocromática com o número de onda $\tilde{\nu}_0 = 2 \text{ cm}^{-1}$. O comprimento de onda (tamanho correspondente à unidade ondulatória que se repete) do interferograma pode ser visto na figura como $\lambda = 0,5 \text{ cm}$, que é igual a $1/\tilde{\nu}_0 = 1/(2 \text{ cm}^{-1})$. A Figura 19-30b mostra o interferograma que resulta de uma fonte com duas ondas monocromáticas ($\tilde{\nu}_0 = 2$ e $\tilde{\nu}_0 = 8 \text{ cm}^{-1}$) com intensidades relativas 1:1. Há uma oscilação de pequeno comprimento de onda ($\lambda = \frac{1}{8} \text{ cm}$) sobreposta a uma oscilação de comprimento de onda maior ($\lambda = \frac{1}{2} \text{ cm}$). O interferograma é a soma de dois termos:

$$I(\delta) = B_1 \cos(2\pi\tilde{\nu}_1\delta) + B_2 \cos(2\pi\tilde{\nu}_2\delta) \quad (19-13)$$

em que $B_1 = 1$, $\tilde{\nu}_1 = 2 \text{ cm}^{-1}$, $B_2 = 1$ e $\tilde{\nu}_2 = 8 \text{ cm}^{-1}$.

A análise de Fourier decompõe uma curva nos comprimentos de onda que a compõem. A análise de Fourier do interferograma na Figura 19-30a produz o resultado (trivial) de que o interferograma é constituído por um único comprimento de onda, com $\lambda = \frac{1}{2} \text{ cm}$. A análise de Fourier do interferograma na Figura 19-30b produz o resultado, um pouco mais interessante, de que o interferograma é composto por dois comprimentos de onda ($\lambda = \frac{1}{2}$ e $\lambda = \frac{1}{8} \text{ cm}$) com contribuições relativas de 1:1. Dizemos que o espectro é a *transformada de Fourier* do interferograma.

O interferograma na Figura 19-30c é obtido a partir de um espectro com uma banda de absorção centrada em $\tilde{\nu}_0 = 4 \text{ cm}^{-1}$. O interferograma é a soma das contribuições de todos os comprimentos de onda da fonte. A transformada de Fourier do interferograma da Figura 19-30c é, na verdade, o terceiro espectro na Figura 19-30c. Isto é, a decomposição do interferograma, nos comprimentos de onda que o compõem, tem como resultado a banda centrada em torno de $\tilde{\nu}_0 = 4 \text{ cm}^{-1}$. Portanto, a *análise de Fourier do interferograma tem como resultado as intensidades dos comprimentos de onda que o compõem*.

O interferograma na Figura 19-30d é obtido a partir das duas bandas de absorção no espectro à esquerda. A transformada de Fourier deste interferograma produz de volta o espectro visto à sua esquerda.

Espectroscopia com Transformada de Fourier

Em um espectrômetro com transformada de Fourier, a amostra geralmente é colocada entre a saída do interferômetro e o detector, como mostram as Figuras 19-29 e 19-31. Como a amostra absorve determinados comprimentos de onda, o *interferograma contém o espectro da fonte menos o espectro da amostra*. Um interferograma de uma amostra de referência, contendo a célula e o solvente, é primeiramente registrado e transformado em um espectro. A seguir, o interferograma de uma amostra, usando a mesma célula e o mesmo solvente, é registrado e também transformado em um espectro. O quociente do espectro da amostra dividido pelo espectro de referência é o espectro de transmissão da amostra (Figura 19-32). Expressar a razão entre os dois espectros é o mesmo que calcular P/P_0 para determinar o valor da transmitância. P_0 é a irradiância recebida no detector após a passagem pela referência e P é a irradiância recebida no detector após a passagem pela amostra.

O interferograma é registrado em intervalos discretos. A *resolução* do espectro (capacidade de separar picos muito próximos) é aproximadamente igual a $(1/\Delta) \text{ cm}^{-1}$, onde Δ é o atraso máximo. Se o espelho se desloca $\pm 2 \text{ cm}$, o atraso é de $\pm 4 \text{ cm}$ e a resolução é $1/(4 \text{ cm}) = 0,25 \text{ cm}^{-1}$.

A faixa de comprimentos de onda do espectro é determinada pela forma como o interferograma é amostrado. Quanto menor for a distância entre os pontos, maior será a faixa de comprimentos de onda do espectro. Para cobrir uma faixa de $\Delta\tilde{\nu}$ números de onda é

A análise de Fourier de um interferograma tem como resultado o espectro que produziu o interferograma. O espectro é a transformada de Fourier do interferograma.

O interferograma perde intensidade nos comprimentos de onda que são absorvidos pela amostra.

Resolução $\approx 1/\Delta \text{ cm}^{-1}$
 Δ = atraso máximo (cm)

Para uma faixa espectral de $\Delta\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$ os valores adquiridos devem ser registrados com intervalos de atraso de $1/(2\Delta\tilde{\nu})$.

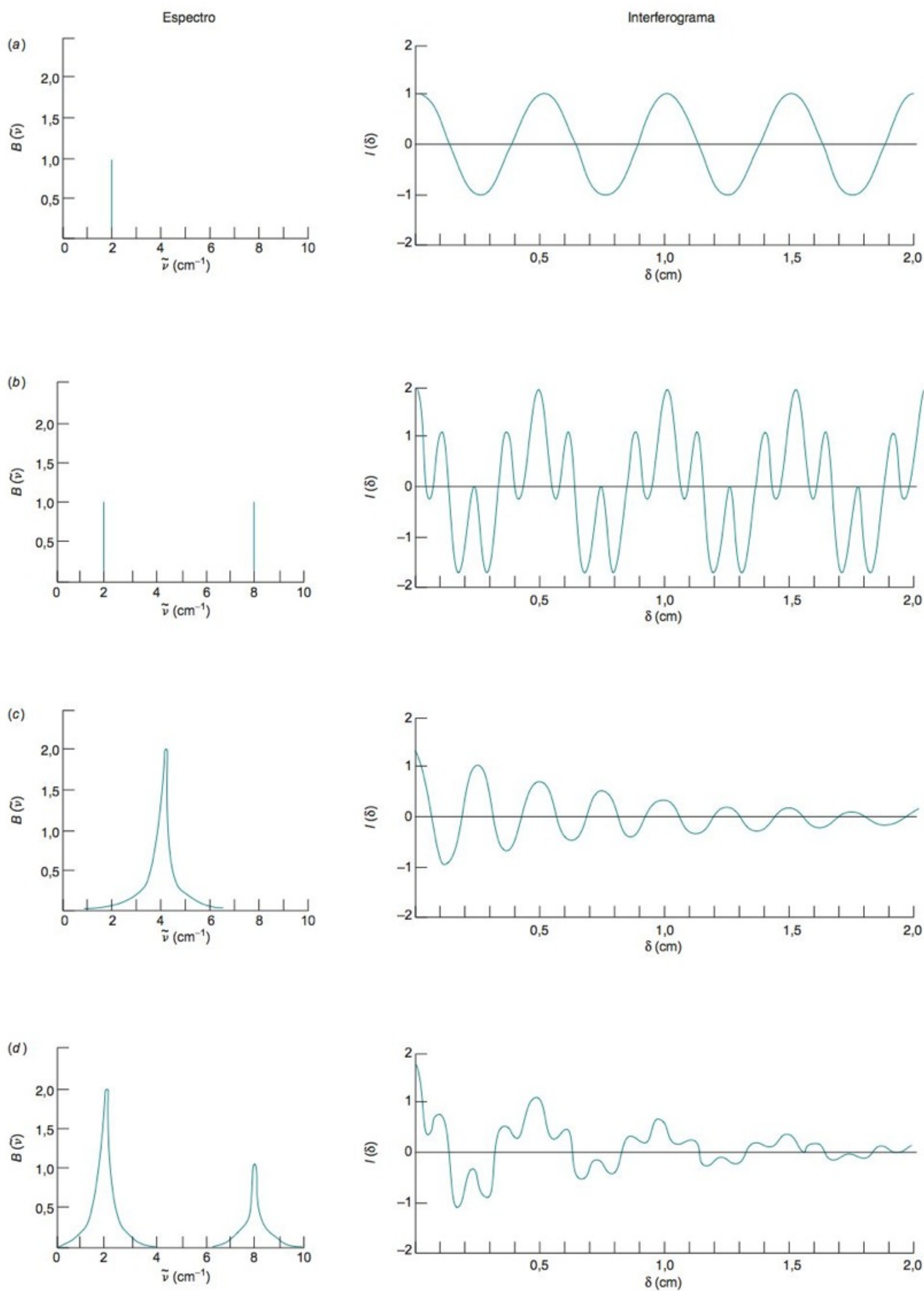


FIGURA 19-30 Interferogramas producidos por diferentes espectros.

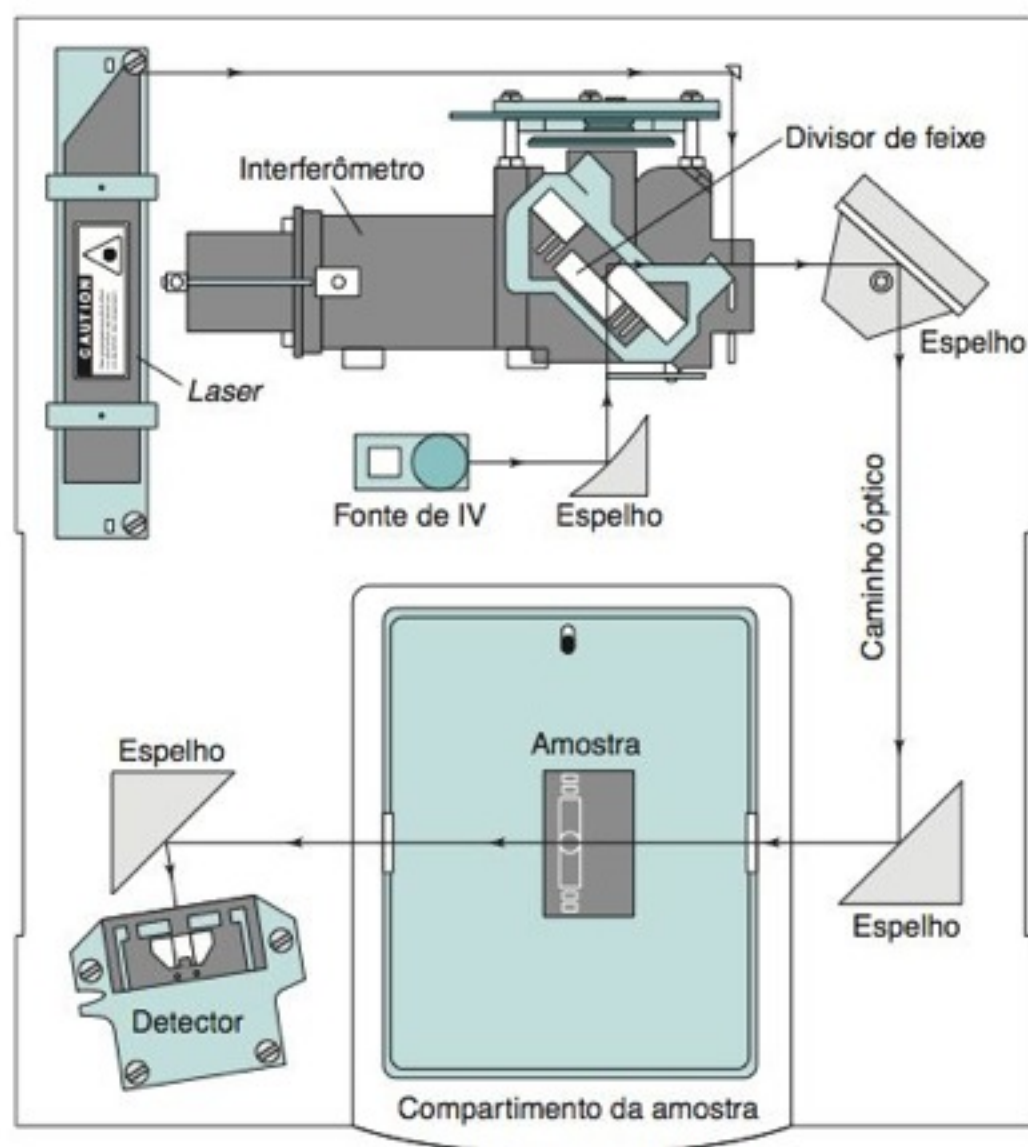


FIGURA 19-31 Esquema de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

[Cortesia de Nicolet, Madison, WI.]

necessário amostrar o interferograma em intervalos de atraso de $\delta = 1/(2\Delta\tilde{\nu})$. Se $\Delta\tilde{\nu}$ for 4000 cm^{-1} , a amostragem deve ocorrer em intervalos de $\delta = 1/(2 \cdot 4000\text{ cm}^{-1}) = 1,25 \times 10^{-4}\text{ cm} = 1,25\text{ }\mu\text{m}$. Esse intervalo de amostragem corresponde a um movimento do espelho de $0,625\text{ }\mu\text{m}$. Para cada centímetro de movimento do espelho, $1,6 \times 10^4$ pontos têm que ser coletados. Se o espelho se move a uma velocidade de 2 mm por segundo , a velocidade de coleta de dados deverá ser de $3\text{ }200$ pontos por segundo.

A fonte, o divisor de feixe e o detector limitam a faixa útil de comprimentos de onda. Evidentemente, o instrumento não pode responder a um comprimento de onda absorvido pelo divisor de feixe ou para qual o detector não responde. O divisor de feixe para região do infravermelho médio ($\sim 4\text{ }000$ a 400 cm^{-1}) é normalmente uma camada de germânio evaporada sobre uma pastilha de KBr. Para comprimentos de onda maiores ($\tilde{\nu} < 400\text{ cm}^{-1}$), um divisor de feixe adequado é o filme do polímero orgânico Mylar (poliéster).

Para controlar o intervalo de amostragem de um interferograma, um feixe monocromático de radiação, na região do visível, proveniente de um *laser* passa pelo interferômetro juntamente com a radiação infravermelha policromática (Figura 19-31). A radiação proveniente do *laser* tem uma interferência destrutiva sempre que o atraso é um múltiplo semi-inteiro do comprimento de onda da radiação. Esses zeros no sinal do *laser*, observados com um detector de radiação para a região do visível, são usados para controlar a amostragem do interferograma de infravermelho. Por exemplo, um ponto no infravermelho poderia ser coletado a cada segundo ponto zero no interferograma de radiação na região do visível. A precisão com que a frequência da radiação proveniente do *laser* é conhecida fornece uma exatidão de $0,01\text{ cm}^{-1}$ no espectro do infravermelho, que é uma melhoria de 100 vezes em relação àquela obtida em instrumentos que funcionam por dispersão (rede).

O delta maiúsculo tem dois significados diferentes nesta seção:

$\Delta\tilde{\nu}$ = faixa espectral (cm^{-1})

Δ = atraso máximo (cm)

Vantagens da Espectroscopia com Transformada de Fourier

Comparado com os instrumentos que trabalham usando dispersão, o espectrômetro com transformada de Fourier oferece uma melhor relação sinal/ruído para uma dada resolução, uma exatidão de valores de frequência muito melhor, rapidez e melhores condições para a manipulação de dados. A melhora na relação sinal/ruído se deve, principalmente, ao fato de um espectrômetro com transformada de Fourier utilizar a energia do espectro inteiro, em vez de analisar uma sequência de pequenas faixas de comprimento de onda disponibilizadas por um monocromador. A precisão na reprodução de valores de número de onda entre os espectros adquiridos permite que os instrumentos com transformada de Fourier estabeleçam a média entre sinais a partir de múltiplas aquisições de dados, resultando em uma melhoria adicional na razão sinal/ruído. A precisão em estabelecer valores de número de onda e os baixos níveis de ruído permitem que espectros com poucas diferenças estruturais possam ser subtraídos um do outro de modo a expor essas diferenças. Instrumentos com transformada de Fourier não são tão exatos na medição de transmitância quanto os espectrômetros de dispersão.

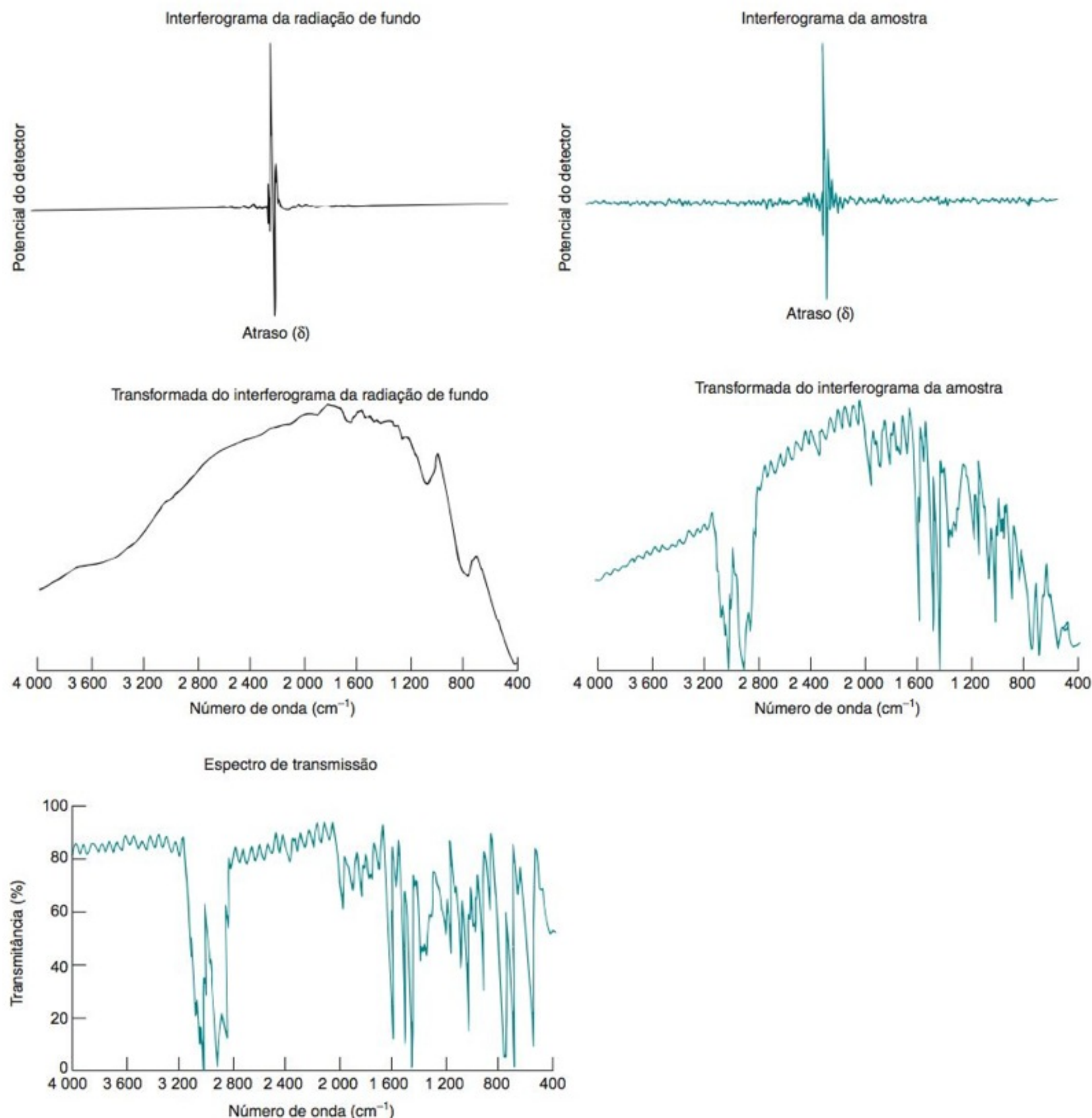


FIGURA 19-32 Espectro infravermelho por transformada de Fourier de um filme de poliestireno. A transformada de Fourier do interferograma da radiação de fundo resulta em um espectro determinado pela intensidade da fonte, pela eficiência do divisor de feixe, pela resposta do detector e pela absorção por traços de H_2O e de CO_2 presentes na atmosfera. O compartimento da amostra é purgado com N_2 seco para reduzir os níveis de H_2O e CO_2 . A transformada do interferograma da amostra é uma medida de todos os fatores instrumentais, acrescidos da absorção correspondente à amostra. O espectro de transmissão é obtido dividindo-se a transformada do interferograma da amostra pela transformada do interferograma da radiação de fundo. Cada interferograma é uma média de 32 varreduras e contém 4 096 pontos, o que leva a uma resolução de 4 cm^{-1} . A velocidade do espelho foi de $0,693 \text{ cm/s}$. [Cortesia de M. P. Nadler, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

As vantagens dos espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier são tão grandes, que é praticamente impossível hoje adquirir um espectrômetro de infravermelho por dispersão. Os espectrômetros de ultravioleta e visível com transformada de Fourier ainda não se encontram comercialmente disponíveis, devido à necessidade de amostrar o interferômetro em intervalos de $\delta = 1/(2\Delta\tilde{\nu})$. Para a espectroscopia no visível $\Delta\tilde{\nu}$ pode ser $25\,000 \text{ cm}^{-1}$ (correspondendo a 400 nm), o que significa um valor de $\delta = 0,2 \mu\text{m}$ e um movimento de espelho de $0,1 \mu\text{m}$ entre os pontos. Este ajuste tão fino em regiões significativas de movimento do espelho ainda não é possível.

19-6 Lidando com o Ruído²⁴

Uma vantagem da espectroscopia com transformada de Fourier é que um interferograma inteiro é registrado em poucos segundos e armazenado em um computador. A relação sinal/ruído pode ser melhorada coletando-se dezenas ou centenas de interferogramas e calculando-se a sua média.

Promediação de Sinais

A **promediação de sinais** pode melhorar a qualidade dos dados em vários experimentos, como ilustra a Figura 19-33.²⁵ O espectro na parte mais inferior da figura contém muito ruído. Uma maneira simples para estimarmos o nível de ruído é medirmos a amplitude máxima do ruído em uma região livre de sinal. O sinal é medido a partir da metade do ruído na linha base até a metade do ruído no pico que seja mais ruidoso. Com este critério, o espectro na parte mais inferior da Figura 19-33 possui uma relação sinal/ruído de $14/9 = 1,6$.

A medida mais comum do ruído, que envolve a digitalização dos sinais e seu processamento por meio de um computador, é o **ruído médio quadrático** (ou, **ruído rms**) definido como

$$\text{Ruído médio quadrático:} \quad \text{ruído rms} = \sqrt{\frac{\sum_i (A_i - \bar{A})^2}{n}} \quad (19-14)$$

em que A_i é o valor do sinal medido para o i -ésimo ponto, \bar{A} é o valor do sinal médio e n o número de pontos (de dados). Para um número grande de dados, o ruído rms é o desvio-padrão do ruído. É melhor usar a Equação 19-14 quando a distribuição dos sinais é plana, como é visto nos lados direito e esquerdo da Figura 19-33. Se usarmos os dados da região central da Figura 19-33, a média \bar{A} deve ser ajustada ao aumento ou a diminuição contínua do sinal. O ruído rms é ~5 vezes menor que o valor do ruído medido pico a pico. Se usarmos o ruído rms em vez do valor pico a pico, diríamos que o ruído no espectro de baixo na Figura 19-33 é $9/5 = 1,8$ e a relação sinal/ruído é $14/1,8 = 7,8$. Vemos, portanto, que a relação sinal/ruído depende de como definimos o ruído.

Vamos considerar o que acontece quando registramos um espectro duas vezes e adicionamos os resultados. O sinal é o mesmo em ambos os espectros, e a adição resulta em um sinal com o dobro do valor de cada espectro. Se n espectros são adicionados, o sinal será n vezes maior que no primeiro espectro. O ruído é aleatório, de modo que pode ser positivo ou negativo em qualquer ponto. Verifica-se que, se forem adicionados n espectros, o ruído aumenta na proporção de \sqrt{n} . Como o sinal aumenta na proporção de n , a relação sinal/ruído aumenta na proporção de $n/\sqrt{n} = \sqrt{n}$.

Fazendo-se a média de n espectros, a relação sinal/ruído melhora de um fator igual a \sqrt{n} . Para melhorar a relação sinal/ruído de duas vezes, temos que fazer a média de quatro espectros. Para melhorar a relação sinal/ruído de 10 vezes é necessário fazer a média de 100 espectros. Os espectroscopistas fazem de 10^4 a 10^5 varreduras para poder observar sinais fracos. E muito pouco provável conseguirmos resultados melhores do que esses, pois as instabilidades do instrumento causam um deslocamento contínuo além do ruído aleatório.

Tipos de Ruído

A Figura 19-34 mostra três tipos de ruído, comuns em instrumentos elétricos.²⁶ A curva de cima é o **ruído branco** (conhecido também como **ruído gaussiano**). Uma fonte de ruído branco, chamado **ruído de Johnson**, é a flutuação aleatória dos elétrons em um dispositivo eletrônico. O abaixamento da temperatura de operação é uma das maneiras de reduzir o ruído Johnson. O **ruído balístico** é outra forma de ruído branco atribuído a natureza quantizada de transportadores de carga e fótons. Em baixos níveis de sinais, o ruído surge da variação aleatória no pequeno número de fótons que alcançam um detector ou no pequeno número de elétrons e buracos gerados em um semicondutor.

A curva do meio na Figura 19-34 mostra o **ruído 1/f**, também chamado **ruído Flicker**, que é máximo na frequência zero e diminui o seu valor em função de $1/\text{frequência}$. Um exemplo de ruído de baixa frequência em instrumentos de laboratório vem a ser a oscilação ou pulsação de uma fonte luminosa em um espectrofotômetro ou em uma chama no caso da espectroscopia atômica. O ruído $1/f$ pode ser proveniente de várias causas e, normalmente, tem origem em variações na rede de alimentação elétrica do laboratório e em pequenas alterações nos componentes do instrumento devido ao seu envelhecimento

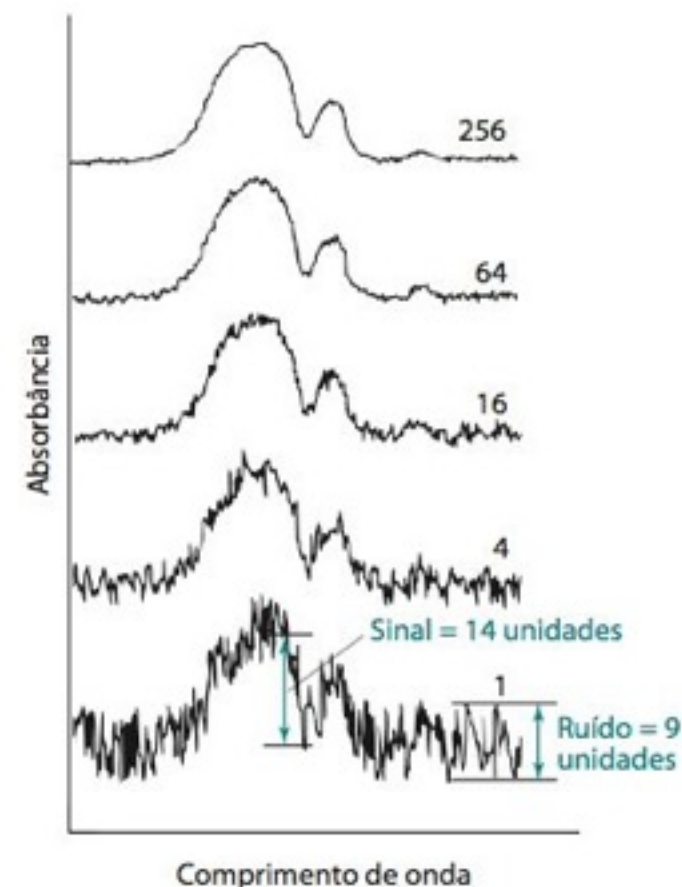


FIGURA 19-33 Efeito da técnica de promediação de sinal em uma simulação de um espectro ruidoso. Os valores indicados em cada curva se referem ao número de varreduras de espectro que foram promediadas. [De R. Q. Thompson, "Experiments in Software Data Handling", *J. Chem. Ed.*, **1985**, 62, 866.]

Para melhorar a relação sinal/ruído de um fator n , é necessário promediar n^2 espectros.

Questão Qual o fator de aumento da relação sinal/ruído quando fazemos a média de 16 espectros? Meça o nível de ruído na Figura 19-33 para verificar a sua previsão.

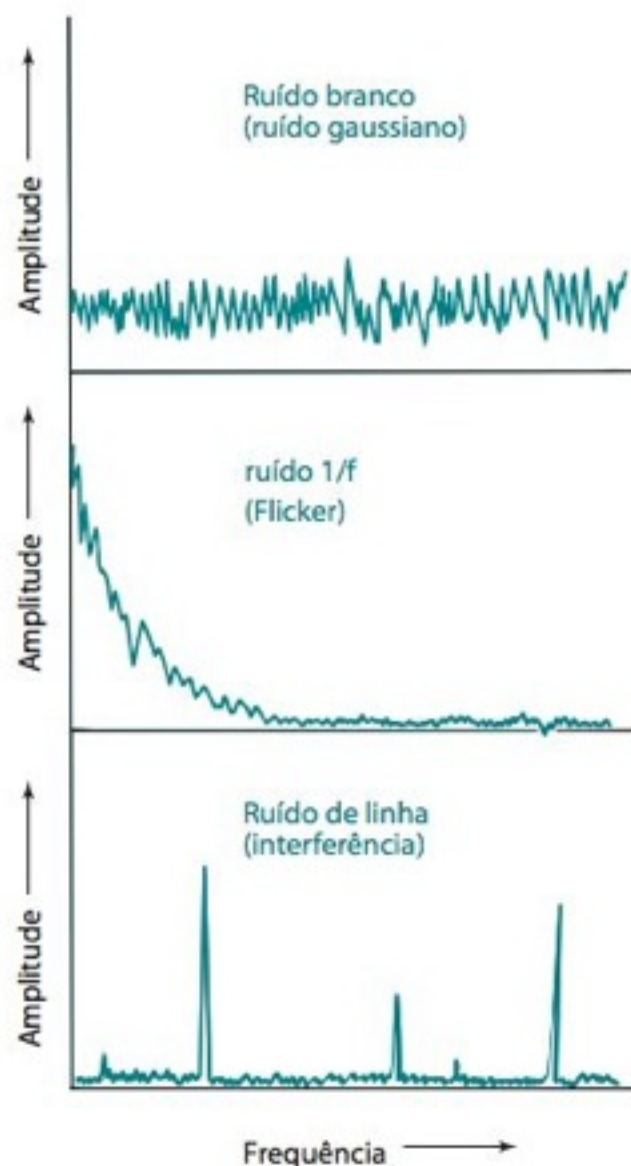


FIGURA 19-34 Três tipos de ruídos em instrumentos elétricos. O ruído branco está sempre presente. A escolha correta de uma frequência de alternância de feixe permite reduzir o ruído de 1/f e o ruído de linha a níveis insignificantes.

ou a variações de temperatura. A maneira usual de se detectar e corrigir este tipo de erro é medir periodicamente padrões, de modo a corrigir as leituras feitas pelo instrumento considerando-se as variações observadas.²⁷

A curva de baixo da Figura 19-34 mostra o *ruído de linha* (também denominado *interferência* ou *batimento*). Este tipo de ruído se manifesta em frequências discretas, como a frequência de 60 Hz das linhas de transmissão ou a frequência vibracional de 0,2 Hz quando elefantes caminham na garagem do seu edifício. A blindagem elétrica e o aterramento da blindagem e do instrumento no mesmo ponto de terra ajudam a reduzir o ruído da linha.

Alternância do Feixe

Os espectrofotômetros das Figuras 19-1 até 19-3 possuem um espelho rotatório, conhecido como *alternador*, que faz com que a radiação passe alternadamente pelas células contendo a amostra e a referência. A alternância permite que ambas as células sejam amostradas quase continuamente, sendo também um meio de redução do ruído. A **alternância do feixe** desloca o sinal analítico da frequência praticamente nula até a frequência do alternador. A frequência de alternância do feixe pode ser convenientemente escolhida, de modo que o ruído 1/f e o ruído de linha sejam mínimos. Para obter a vantagem da alternância do feixe, é necessário que o detector do instrumento tenha uma resposta em alta frequência.

Um Espectrofotômetro de Baixo Ruído

O ruído dos espectrofotômetros é atribuído de forma geral a (i) fontes que são independentes do nível de radiação, (ii) fontes que são proporcionais à corrente gerada pelos fótons e (iii) variação de intensidade da fonte de radiação.²⁸ Por várias décadas, a precisão foi limitada pela variação da intensidade da fonte de radiação, que produz um ruído médio quadrático equivalente a uma absorbância aparente de ~0,000 03 em comprimentos de onda na região do visível. Isto é, absorbâncias abaixo de 0,000 03 não podem ser medidas, pois são mascaradas pelo ruído.

A Figura 19-35 mostra um sistema desenvolvido para cancelar o ruído gerado pela variação da fonte de radiação. Radiação na região do visível proveniente de uma lâmpada de tungstênio-halogênio passa através de um monocromador e é então dividida em dois feixes que passam através das células da amostra e da referência. A radiação proveniente da célula da amostra alcança um fotodetector que gera uma corrente I_{am} . A radiação proveniente da célula de referência chega a um fotodetector que gera uma corrente I_{ref} . Um dispositivo eletrônico converte as correntes nos potenciais elétricos V_{am} e V_{ref} , e na *diferença de potencial elétrico* $V_{dif} = V_{am} - V_{ref}$. O ruído devido a variação da intensidade da fonte de radiação afeta igualmente V_{am} e V_{ref} . Isto é, se a radiação momentaneamente aumenta de 0,1%, os potenciais registrados por cada um dos detectores aumentam de 0,1%. A diferença V_{dif} deve ser *zero* na ausência de absorção pela amostra. As curvas na direita da Figura 19-35 são simulações mostrando uma fraca absorção sobreposta por um forte ruído. O sinal é muito fraco para ser visto no espectro da amostra (V_{am}), mas é alto e claro no espectro de diferença (V_{dif}).

A Figura 19-36 é o resultado experimental do esquema para cancelar o ruído da intensidade da fonte. A curva superior é o espectro de absorção de uma solução de um corante 9 nM com um pico de absorbância de 0,000 2. O espectro de baixo foi obtido a partir do mesmo instrumento modificado para mostrar a absorbância calculada a partir da diferença de potencial, V_{dif} .²⁹ A relação sinal/ruído é melhorada de um fator de 10. Espera-se que modificações dos instrumentos possibilitem uma melhora adicional de um fator de 10 para uma redução da relação sinal/ruído de 100.

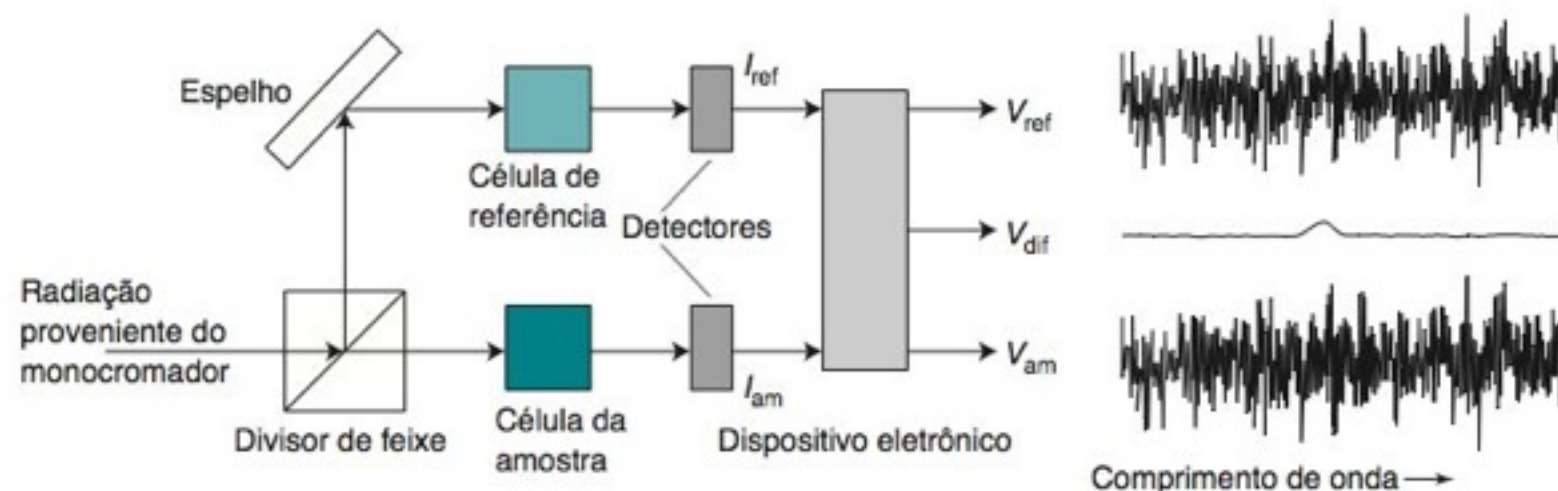
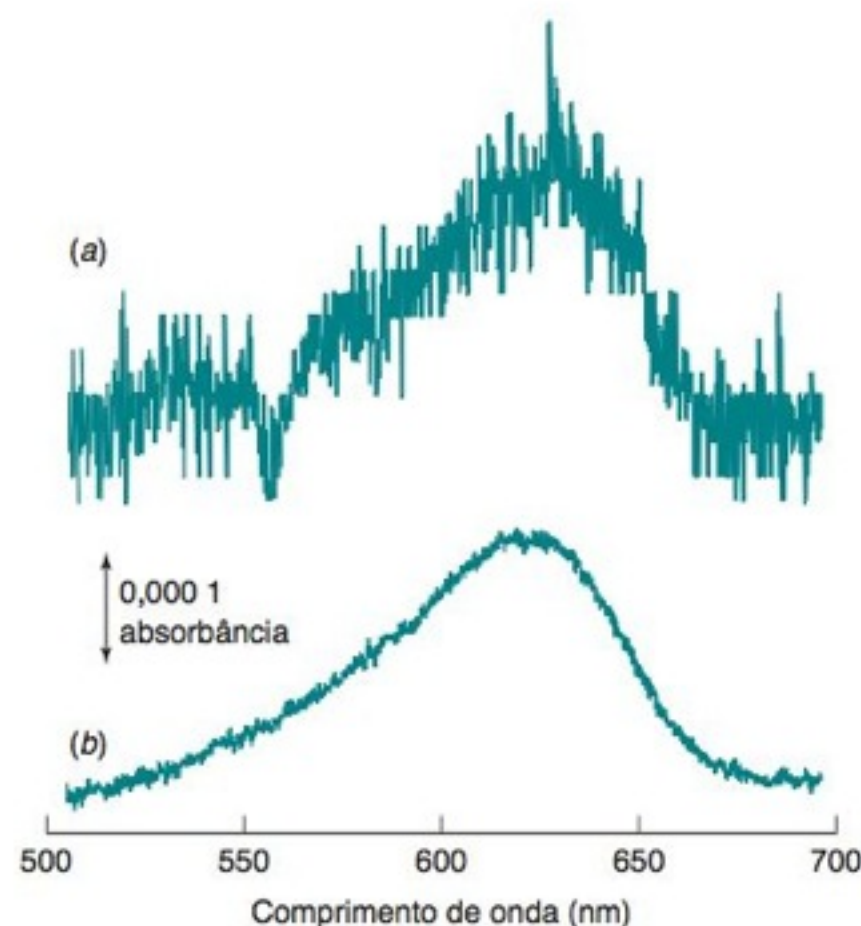


FIGURA 19-35 Princípio do espectrofotômetro de baixo ruído. [Adaptado de Z. Xu e D. W. Larsen, "Development of Ultra-Low-Noise Spectrophotometry for Analytical Applications", *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 6463.]

FIGURA 19-36 Espectro de uma solução 2 nM de Azul do Nilo em metanol registrado (a) com um espectrofotômetro comercial e (b) com o mesmo instrumento modificado para cancelar o ruído devido à variação da fonte de radiação. [De Z. Xu e D. W. Larsen, "Development of Ultra-Low-Noise Spectrophotometry for Analytical Applications", *Anal. Chem.* **2005**, 77, 6463.]



Termos Importantes

alternância do feixe
análise de Fourier
célula fotoemissiva
conjunto de fotodiodos
detector fotocondutor
detector fotovoltaico
difração
dispersão
dispositivo de carga acoplada

fibra óptica
fotomultiplicadora
guia de onda
índice de refração
interferograma
interferômetro
largura de banda
laser
lei de Snell

material ferroelétrico
monocromador
optodo
policromador
promediação de sinal
radiação de corpo negro
radiação parasita
rede de difração
reflectância total atenuada

refração
resolução
ressonância de plasmons de superfície
ruído médio quadrático (ruído rms)
termopar

Resumo

Os principais componentes de um espectrofotômetro são a fonte, o compartimento da amostra, o monocromador e o detector. As lâmpadas de tungstênio e de deutério fornecem radiação visível e ultravioleta. Um globo de carvão de silício é uma boa fonte de infravermelho. Lâmpadas de tungstênio e de carvão de silício se comportam aproximadamente como corpos negros, objetos capazes de absorver toda a radiação que incide sobre eles. A emissão de energia radiante, a partir da superfície de um corpo negro, é proporcional à quarta potência da temperatura e se desloca na direção de comprimentos de onda menores quando a temperatura aumenta. Os *lasers* fornecem uma radiação de alta intensidade, coerente e monocromática através da emissão estimulada de um meio no qual um estado excitado foi bombeado opticamente de modo a ter uma população maior que a de um estado de menor energia. As células, ou cubetas, que contêm a amostra têm que ser transparentes à radiação de interesse. Uma amostra de referência compensa os efeitos de reflexão e dispersão devidos à célula e ao solvente. Um monocromador de rede dispersa a radiação nos comprimentos de onda que a compõem. Quanto mais fino for o retículo de uma rede, maior é a resolução e maior a dispersão de comprimentos de onda em termos angulares. Fendas estreitas melhoram a resolução, mas aumentam o ruído, pois menos radiação alcança o detector. Uma largura de banda cor-

respondente a 1/5 da largura de um pico do espectro é um bom compromisso entre a maximização da relação sinal/ruído e a minimização da distorção na forma do pico. Radiação parasita introduz erros nas medidas de absorvância e se torna mais influente quando a transmitância de uma amostra for muito pequena. Os filtros permitem a passagem de faixas amplas de comprimento de onda, mas rejeitam outras faixas.

Uma fotomultiplicadora é um detector sensível às radiações visível e ultravioleta; os fótons fazem com que elétrons sejam emitidos de um cátodo metálico. O sinal é sucessivamente amplificado pelos dinodos, onde colidem os fotoelétrons. O conjunto de fotodiodos e o dispositivo de carga acoplada são detectores de estado sólido onde os fótons criam, em materiais semicondutores, elétrons e lacunas. Acoplados a um policromador, esses dispositivos podem registrar, simultaneamente, todos os comprimentos de onda de um espectro, com a resolução limitada apenas pelo número de elementos e pelo espaçamento entre os elementos do detector. Os detectores infravermelhos mais comuns incluem termopares, materiais ferroelétricos e dispositivos fotocondutores e fotovoltaicos.

Quando a radiação passa de uma região de índice de refração n_1 para uma região de índice de refração n_2 , o ângulo de refração (θ_2) está relacionado ao ângulo de incidência (θ_1) pela lei de Snell: $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$. As fibras ópticas e as guias de

onda planas transmitem a radiação por meio de uma série de reflexões totais internas. Os optodos são sensores baseados em fibras ópticas. Alguns optodos têm, em uma de suas extremidades, uma camada de material cuja absorbância ou fluorescência se modifica na presença de um analito. A radiação pode ser transmitida para ou a partir da extremidade por meio da fibra óptica. Quando a radiação é transmitida por uma fibra óptica ou por uma guia de onda por reflectância interna total, uma parte da radiação, conhecida como onda evanescente, penetra pela interface refletora durante cada reflexão. Nos dispositivos de reflectância total atenuada, a guia de onda é recoberta por uma substância capaz de absorver a radiação na presença do analito. Em um sensor de ressonância de plasmons de superfície, medimos a variação do ângulo de refletividade mínima de um conjunto formado por um filme de ouro recoberto com uma camada que possui sensibilidade química, situado na face de trás de um prisma.

A análise de Fourier decompõe um sinal nos diferentes comprimentos de onda que o compõem. Um interferômetro possui um divisor de feixe, um espelho estacionário e um espelho móvel. A reflexão da radiação pelos dois espelhos cria um interferograma. A análise de Fourier do interferograma nos informa quais as frequências que participaram da construção do interferograma. Em um espectrofotômetro com transformada de Fourier, o interferograma da fonte é inicialmente medido

sem a presença da amostra. A seguir, a amostra é colocada no feixe e um segundo interferograma é obtido. As transformadas dos interferogramas revelam as intensidades da radiação em cada frequência que atinge o detector, com e sem a amostra presente. A razão entre as duas transformadas é o espectro de transmissão. A resolução de um espectro com transformada de Fourier é aproximadamente $1/\Delta$, onde Δ é o atraso máximo. Para varrer uma faixa de números de onda $\Delta\tilde{\nu}$ é necessária uma amostragem do interferograma em intervalos de $\delta = 1/(2\Delta\tilde{\nu})$.

Se fizermos a média de n varreduras a relação sinal/ruído aumentará de \sqrt{n} . Ruído branco (gaussiano), que é independente da frequência, surge devido às flutuações aleatórias dos elétrons nos componentes (ruído de Johnson) e a natureza discreta dos transportadores de carga e dos fótons (ruído balístico). O ruído $1/f$ diminui com o aumento da frequência. Oscilação ou pulsação da intensidade de uma fonte luminosa ou do brilho de uma chama no caso da espectroscopia atômica são fontes do ruído $1/f$. O ruído de linha ocorre em frequências discretas, tais como a de 60 Hz da linha de uma fonte de potência. A alternância do feixe em um espectrofotômetro de feixe duplo reduz o ruído $1/f$ e o ruído de linha. Um espectrômetro modificado para registrar a diferença entre os sinais da amostra e da referência pode reduzir o ruído da oscilação da lâmpada de no mínimo um fator adicional de 10.

Exercícios

19-A. (a) Se uma rede de difração tem uma resolução de 10^4 , é possível distinguirmos entre duas linhas espectrais com comprimentos de onda de 10,00 e 10,01 μm ?

(b) Com uma resolução de 10^4 , qual a proximidade, em números de onda (cm^{-1}), da linha mais próxima a 1 000 cm^{-1} que pode ser resolvida?

(c) Calcule a resolução de uma rede com 5,0 cm de comprimento contendo 250 ranhuras/mm para a difração de primeira ordem ($n = 1$) e para a difração de décima ordem ($n = 10$).

(d) Determine a dispersão angular ($\Delta\phi$, em radianos e em graus) entre os raios luminosos com números de onda de 1 000 e 1 001 cm^{-1} , para a difração de segunda ordem ($n = 2$) de uma rede com 250 ranhuras/mm e $\phi = 30^\circ$.

19-B. A absorbância verdadeira de uma amostra é 1,000, mas o monocromador deixa passar 1,0% de radiação parasita. Adicione a radiação que passa pela amostra à radiação parasita para determinar a transmitância aparente da amostra. Converta esse valor de volta para absorbância e determine o erro relativo na concentração calculada da amostra.

19-C. Este exercício se refere ao espectro com transformada de Fourier na Figura 19-32.

(a) O interferograma foi amostrado em intervalos com um atraso de $1,2660 \times 10^{-4}$ cm. Qual é a faixa teórica de números de onda (0 a ?) do espectro?

(b) Um total de 4 096 pontos foram coletados de $\delta = -\Delta$ a $\delta = +\Delta$. Calcule o valor de Δ , o atraso máximo.

(c) Calcule a resolução aproximada do espectro.

(d) A velocidade do espelho do interferômetro é dada na legenda da figura. Quantos microssegundos se passam entre cada dado adquirido?

(e) Quantos segundos foram necessários para registrar cada interferograma de uma única vez?

(f) Que tipo de divisor de feixe é normalmente usado para a região de 400 a 4 000 cm^{-1} ? Explique por que a região abaixo de 400 cm^{-1} não foi observada?

19-D. A tabela vista a seguir contém valores da relação sinal/ruído, registrados em um experimento de ressonância magnética nuclear. Construa os gráficos **(a)** da relação sinal/ruído contra n e **(b)** da relação sinal/ruído contra \sqrt{n} , onde n é o número de varreduras. Trace as barras de erro correspondentes ao desvio-padrão em cada ponto. A relação sinal/ruído é proporcional a \sqrt{n} ? Determine o intervalo de 95% de confiança para cada linha da tabela.

Relação sinal/ruído nos prótons aromáticos de 1% de etilbenzeno em CCl_4

Número de experimentos	Número de acumulações	Razão sinal/ruído	Desvio-padrão
8	1	18,9	1,9
6	4	36,4	3,7
6	9	47,3	4,9
8	16	66,7	7,0
6	25	84,6	8,6
6	36	107,2	10,7
6	49	130,3	13,3
4	64	143,2	15,1
4	81	146,2	15,0
4	100	159,4	17,1

FONTE: M. Henner, P. Levior e B. Ancian, "An NMR Spectrometer-Computer Interface Experiment," *J. Chem. Ed.* **1979**, 56, 685.

Problemas

O Espectrofotômetro

19-1. Descreva a finalidade de cada componente no espectrofotômetro da Figura 19-1.

19-2. Explique como um *laser* produz radiação? Faça uma lista das principais propriedades da radiação emitida por um *laser*.

19-3. Você usaria uma lâmpada de tungstênio ou de deutério como fonte para uma radiação de 300 nm? Que espécie de lâmpada fornece radiação com o comprimento de onda de 4 μm ?

19-4. Quais são as variáveis que aumentam a resolução de uma rede de difração? Quais são as variáveis que aumentam a dispersão da rede de difração? Como o ângulo de marcação é escolhido para otimizar uma rede de difração para um determinado comprimento de onda?

19-5. Qual o papel de um filtro em um monocromador de rede?

19-6. Quais são as vantagens e as desvantagens da diminuição da largura da fenda de saída do monocromador?

19-7. Explique como funcionam os seguintes detectores de radiação visível: (a) fotomultiplicadora, (b) conjunto de fotodiodos e (c) dispositivo de carga acoplada.

19-8. O sulfato de triglicina deuterada (sigla em inglês DTGS) é um material ferroelétrico frequentemente utilizado em detectores para a região do infravermelho. Explique o seu funcionamento.

19-9. Considere a rede de reflexão da Figura 19-7 operando com um ângulo de incidência de 40° .

(a) Quantas ranhuras por centímetro deveriam ser gravadas na rede, se o ângulo de difração de primeira ordem para a radiação de 600 nm (visível) fosse de -30° .

(b) Responda à mesma pergunta para a radiação com $1\,000\text{ cm}^{-1}$ (infravermelha).

19-10. Mostre que uma rede de difração com 10^3 ranhuras/cm fornece uma dispersão de $5,8^\circ$ por μm de comprimento de onda se $n = 1$ e $\phi = 10^\circ$ na Equação 19-4.

19-11. (a) Qual é a resolução necessária para uma rede de difração separar comprimentos de onda de 512,23 e 512,26 nm?

(b) Com uma resolução de 10^4 , qual a proximidade da linha mais próxima a 512,23 nm que pode ser resolvida?

(c) Calcule a resolução de quarta ordem de uma rede que possui 8,00 cm de comprimento e tem 185 ranhuras/mm.

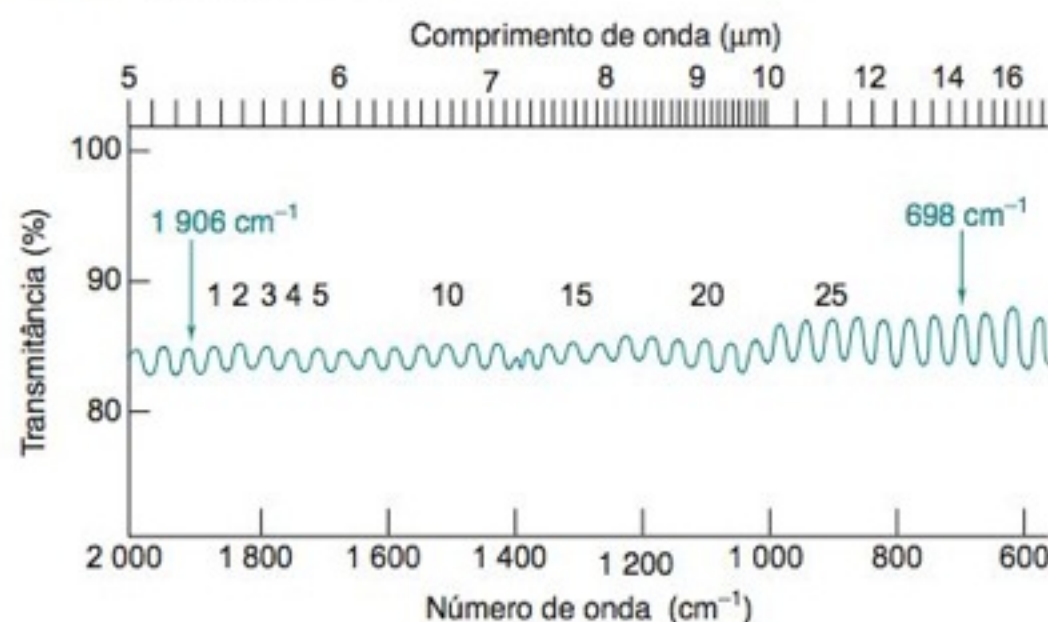
(d) Determine o valor da dispersão angular ($\Delta\phi$) entre os raios de radiação com comprimentos de onda de 512,23 e 512,26 nm para a difração de primeira ordem ($n = 1$) e para a difração de ordem 30, em uma rede com 250 ranhuras/mm e $\phi = 3,0^\circ$.

19-12. (a) A absorvância verdadeira de uma amostra é 1,500, mas 0,50% de radiação parasita atinge o detector. Determine o valor da transmitância aparente e da absorvância aparente da amostra.

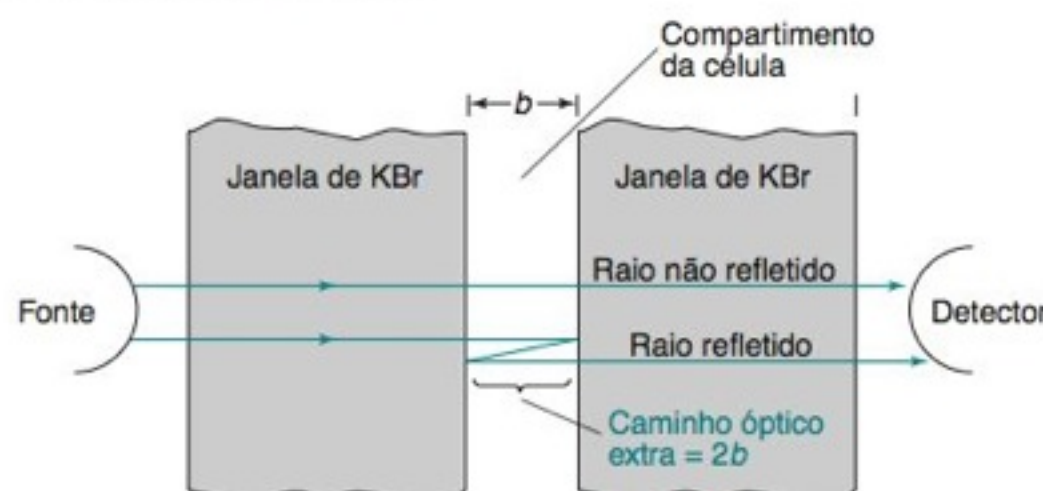
(b) Quanta radiação parasita pode ser tolerada se o erro da absorvância não pode exceder 0,001 em uma absorvância real de 2?

(c) Um espectrofotômetro de qualidade apropriada para pesquisa tem um nível de radiação parasita menor do que 0,000 05% em 340 nm. Qual será o erro de absorvância máximo para uma amostra com uma absorvância real de 2? De 3?

19-13. O caminho óptico de uma célula para a espectroscopia no infravermelho pode ser determinado pela contagem das *franjas de interferência* (ondulações no espectro de transmissão). O espectro visto a seguir mostra 30 máximos de interferência, entre $1\,906$ e 698 cm^{-1} , obtidos ao colocarmos uma célula de KBr vazia em um espectrofotômetro.



As franjas surgem porque a radiação refletida pelo compartimento da célula interfere construtivamente ou destrutivamente com o feixe não refletido.



Se o feixe refletido percorre uma distância extra λ , ele irá interferir construtivamente com o feixe que não se refletiu. Se o caminho óptico da reflexão for $\lambda/2$, ocorre interferência destrutiva. Portanto, os picos surgem quando $m\lambda = 2b$ e o ponto mínimo ocorre quando $m\lambda/2 = 2b$, onde m é um número inteiro. Se o meio entre as janelas de KBr tem um índice de refração n , o comprimento de onda transmitido através do meio será λ/n . Dessa maneira, as equações passam a ser: $m\lambda/n = 2b$ e $m\lambda/2n = 2b$. Pode ser mostrado que o comprimento do caminho óptico da célula é dado por

$$b = \frac{N}{2n} \cdot \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{N}{2n} \cdot \frac{1}{\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2}$$

em que ocorrem N máximos entre os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 . Calcule o caminho óptico da célula que deu origem às franjas de interferência vistas anteriormente.

19-14. Calcule a potência da radiação por unidade de área (a excitância, W/m^2) emitida por um corpo negro a 77 K (temperatura do nitrogênio líquido) e a 298 K (temperatura ambiente).

19-15. A excitância (potência por unidade de área por unidade de comprimento de onda) emitida por um corpo negro (Boxe 19-1) é dada pela *distribuição de Planck*:

$$M_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right)$$

em que λ é o comprimento de onda, T é a temperatura (K), h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e k é a constante de Boltzmann. A área sob cada curva, entre dois comprimentos de onda, no gráfico do corpo negro no Boxe 19-1, é igual à potência por unidade de área (W/m^2) que é emitida entre esses dois comprimentos de onda. Determinamos essa área integrando a função de Planck entre os limites λ_1 e λ_2 :

$$\text{Potência emitida} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_{\lambda} d\lambda$$

Para uma faixa estreita de comprimentos de onda, $\Delta\lambda$, o valor de M_{λ} é praticamente constante e a potência emitida é simplesmente o produto $M_{\lambda}\Delta\lambda$.

- (a) Determine M_{λ} para $\lambda = 2,00 \mu\text{m}$ e $\lambda = 10,00 \mu\text{m}$, a 1 000 K.
- (b) Calcule a potência emitida por metro quadrado, a 1 000 K, no intervalo de $\lambda = 1,99 \mu\text{m}$ a $\lambda = 2,01 \mu\text{m}$, calculando o produto $M_{\lambda}\Delta\lambda$, onde $\Delta\lambda = 0,02 \mu\text{m}$.
- (c) Repita o item (b) para o intervalo de 9,99 a 10,01 μm .
- (d) A grandeza $[M_{\lambda}(\lambda = 2 \mu\text{m})]/[M_{\lambda}(\lambda = 10 \mu\text{m})]$ é a excitância relativa nos dois comprimentos de onda. Compare a excitância relativa nesses comprimentos de onda a 1 000 K com a excitância relativa a 100 K. Qual o significado da sua resposta?

19-16. Na medição da espectroscopia a laser de decaimento em cavidade, descrita no início deste capítulo, a absorbância é dada por

$$A = \frac{L}{c \ln 10} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$

em que L é o comprimento da cavidade entre os espelhos, c é a velocidade da luz, τ é a constante de decaimento com a amostra na cavidade e τ_0 é a constante de decaimento quando não há amostra na cavidade. As constantes de decaimento são obtidas pelo ajuste da intensidade I do sinal medido pelo detector ao decaimento exponencial da forma $I = I_0 e^{-t/\tau}$, onde I_0 é a intensidade inicial e t é o tempo. Uma medição de CO_2 é efetuada em um comprimento de onda absorvido pela molécula. A constante de decaimento para uma cavidade vazia de 21,0 cm de comprimento é 18,52 μs e igual a 16,06 μs para a mesma cavidade contendo CO_2 . Determine a absorbância do CO_2 nesse comprimento de onda.

Sensores Ópticos

19-17. Na Figura 19-19, a radiação passa do benzeno (meio 1) para a água (meio 2) em (a) $\theta_1 = 30^\circ$ ou (b) $\theta_1 = 0^\circ$. Calcule o valor do ângulo θ_2 em cada caso.

19-18. Explique como funciona uma fibra óptica. Por que a fibra ainda consegue funcionar quando é dobrada?

19-19. A fotografia de *upconversion* na Prancha 19 do Encarte em Cores mostra reflexão interna total da luz azul dentro da cubeta. O ângulo de incidência da luz azul na parede da cubeta é de $\sim 55^\circ$. Estimamos que o índice de refração do solvente orgânico seja de 1,50 e que o índice de refração da cubeta de sílica fundida seja de 1,46. Calcule o ângulo crítico para reflexão interna total na interface solvente/sílica e na interface sílica/ar. A partir desse cálculo, diga qual é a interface responsável pela reflexão interna total na foto?

19-20. Explique como funciona o sensor de reflexão total atenuada da Figura 19-23.

19-21. Considere uma guia de onda planar usada para medida da reflexão total atenuada de um filme recobrindo uma superfí-

cie da guia de onda. Para um determinado ângulo de incidência, a sensibilidade do sensor de reflexão total atenuada aumenta com a diminuição da espessura da guia de onda. Explique por quê. (A guia de onda pode ter menos que 1 μm de espessura.)

19-22. (a) Determine o valor crítico de θ_i na Figura 19-20 além do qual existe reflexão total interna em uma fibra óptica para radiação infravermelha baseada em ZrF_4 , cujo índice de refração da parte central é 1,52 e cujo índice de refração da camada de revestimento é 1,50.

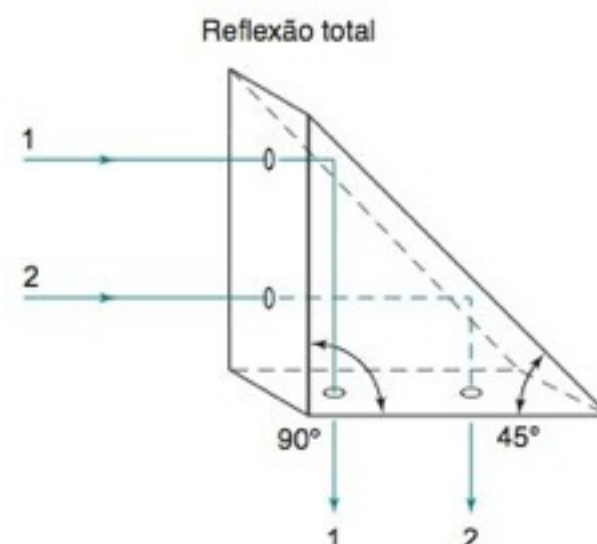
(b) A perda de energia radiante (decorrente da absorção e dispersão) em uma fibra óptica de comprimento ℓ é expressa em decibéis por metro (dB/m), e definida como

$$\frac{\text{Potência de saída}}{\text{Potência de entrada}} = 10^{-\ell(\text{dB/m})/10}$$

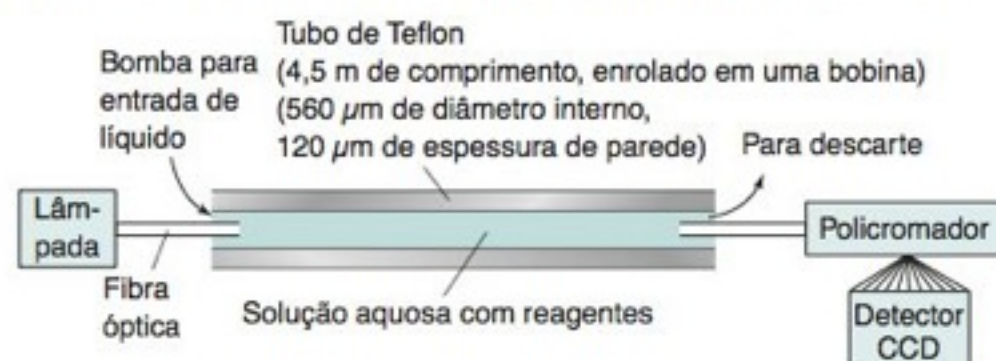
Calcule a razão potência de saída/potência de entrada para uma fibra de 20,0 m de comprimento com uma perda de 0,010 0 dB/m.

19-23. Determine o ângulo mínimo θ_i para a reflexão total na fibra óptica da Figura 19-20, se o índice de refração da camada de revestimento é 1,400 e o índice de refração da parte central é (a) 1,600 e (b) 1,800.

19-24. O prisma mostrado a seguir é usado para refletir totalmente a radiação em um ângulo de 90° . Nenhuma superfície do prisma é espelhada. Use a lei de Snell para explicar por que ocorre a reflexão total. Qual o menor índice de refração do material do prisma para ocorrer reflexão total?



19-25. A seguir descrevemos um método muito sensível para determinação do íon nitrito (NO_2^-) em concentrações de até 1 nM em águas naturais. A amostra de água é tratada com sulfanilamida e *N*-(1-naftiletilenodiamina) em solução ácida, formando um produto colorido com uma absorvidade molar de $4,5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 540 nm. A solução colorida é bombeada para dentro de uma bobina de teflon com 4,5 metros de comprimento, cuja parede apresenta um índice de refração igual a 1,29. A solução aquosa dentro do tubo tem um índice de refração de, aproximadamente, 1,33. A solução colorida é então bombeada através da bobina. Uma fibra óptica ilumina com luz branca uma das pontas do tubo e outra fibra óptica, na outra ponta do tubo, coleta a luz que é então analisada por um policromador e um detector.



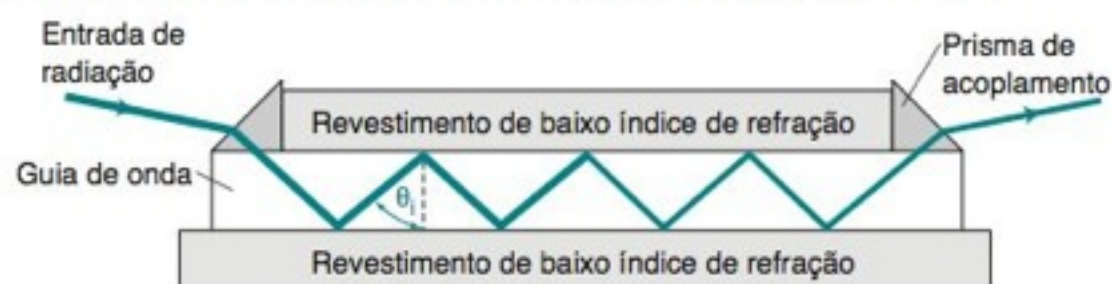
Espectrômetro com caminho óptico longo. [Adaptado de W. Yao, R. H. Byrne e R. D. Waterbury, "Determination of Nanomolar Concentrations of Nitrite and Nitrate Using Long Path Length Absorbance Spectroscopy", *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 2646.]

(a) Qual a finalidade da bobina de Teflon e explique como ela funciona.

(b) Qual o valor do ângulo crítico de incidência para existir reflexão total interna na interface Teflon/água?

(c) Qual a absorbância prevista para a solução 1,0 nM do reagente colorido?

19-26. (a) Uma determinada guia de onda de sílica é descrita como tendo um coeficiente de perda de 0,050 dB/cm (potência de saída/potência de entrada, definido no Problema 19-22) para o comprimento de onda da radiação de 514 nm. A espessura da guia de onda é de 0,60 μm e o comprimento é de 3,0 cm. O ângulo de incidência (θ_i na figura) é 70°. Que fração de intensidade radiante incidente é transmitida através da guia de onda?



(b) Se o índice de refração do material da guia de onda é 1,5, qual é o comprimento de onda da radiação dentro da guia de onda? Qual é a frequência?

19-27. Para a sílica fundida, a variação do índice de refração (n) com o comprimento de onda é dada por

$$n^2 - 1 = \frac{(0,696\,166\,3)\lambda^2}{\lambda^2 - (0,068\,404\,3)^2} + \frac{(0,407\,942\,6)\lambda^2}{\lambda^2 - (0,116\,241\,4)^2} + \frac{(0,897\,479\,4)\lambda^2}{\lambda^2 - (9,896\,161)^2}$$

em que λ é expresso em μm .

(a) Construa um gráfico de n contra λ com pontos nos seguintes comprimentos de onda: 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 μm .

(b) A capacidade de um prisma em dispersar comprimentos de onda cizinhos aumenta quando a inclinação (coeficiente angular) $dn/d\lambda$ aumenta. A dispersão da sílica fundida é maior para a luz azul ou para a luz vermelha?

Espectroscopia com Transformada de Fourier

19-28. O espelho do interferômetro de um espectrofotômetro com transformada de Fourier tem um trajeto de ± 1 cm.

(a) De quantos centímetros é o atraso máximo, Δ ?

(b) Explique, nesse caso, o que significa resolução.

(c) Qual é a resolução aproximada (cm^{-1}) do instrumento?

(d) Em que intervalo de retardo, δ , o interferograma tem que ser amostrado (convertido para forma digital) para cobrir a faixa espectral de 0 a 2 000 cm^{-1} ?

19-29. Explique por que o espectro de transmissão na Figura 19-32 é calculado pela razão (transformada da amostra)/(transformada da linha base) em vez da diferença (transformada da amostra) – (transformada da linha base).

Lidando com o Ruído

19-30. Descreva três tipos gerais de ruído que têm uma dependência diferente em relação à frequência. Dê um exemplo da origem de cada uma das espécies de ruído.

19-31. Explique como a alternância do feixe reduz o ruído de linha e o ruído flicker.

19-32. Explique como a diferença de potencial na Figura 19-35 reduz o ruído flicker.

19-33. Um espectro tem uma relação sinal/ruído de 8/1. Quantos espectros têm que ser promediados para aumentar a relação sinal/ruído para 20/1?

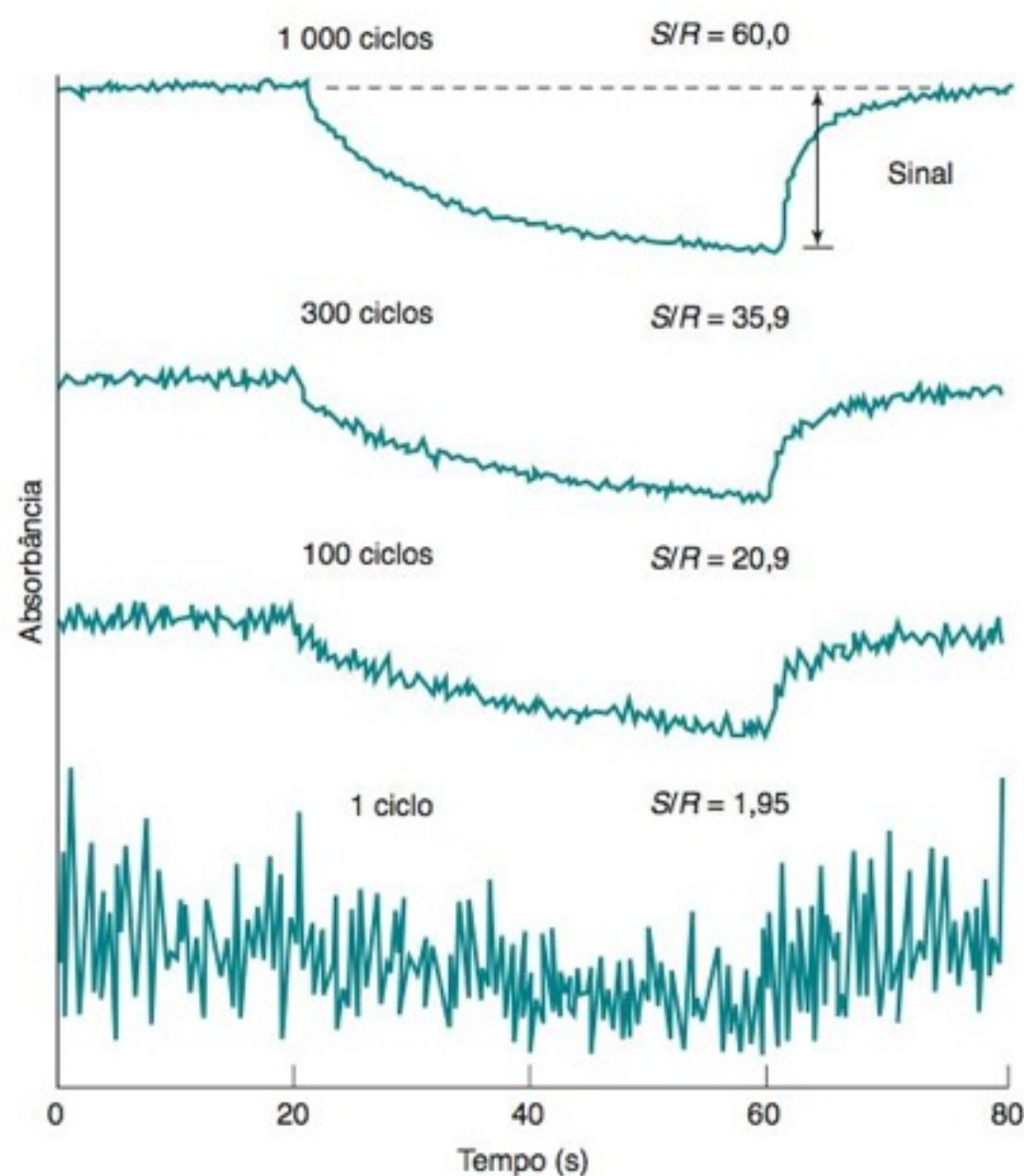
19-34. Uma medida com uma relação sinal/ruído de 100/1 pode ser explicada como um correspondente a um sinal (S) com 1% de incerteza, e . Isto é, a medida é $S \pm e = 100 \pm 1$.

(a) Use as regras para a propagação da incerteza para mostrar que se somarmos dois desses sinais, o resultado é o sinal total = $200 \pm \sqrt{2}$, correspondente a uma relação sinal/ruído de $200/\sqrt{2} = 141/1$.

(b) Mostre que se você somar quatro dessas medidas, a relação sinal/ruído aumenta para 200/1.

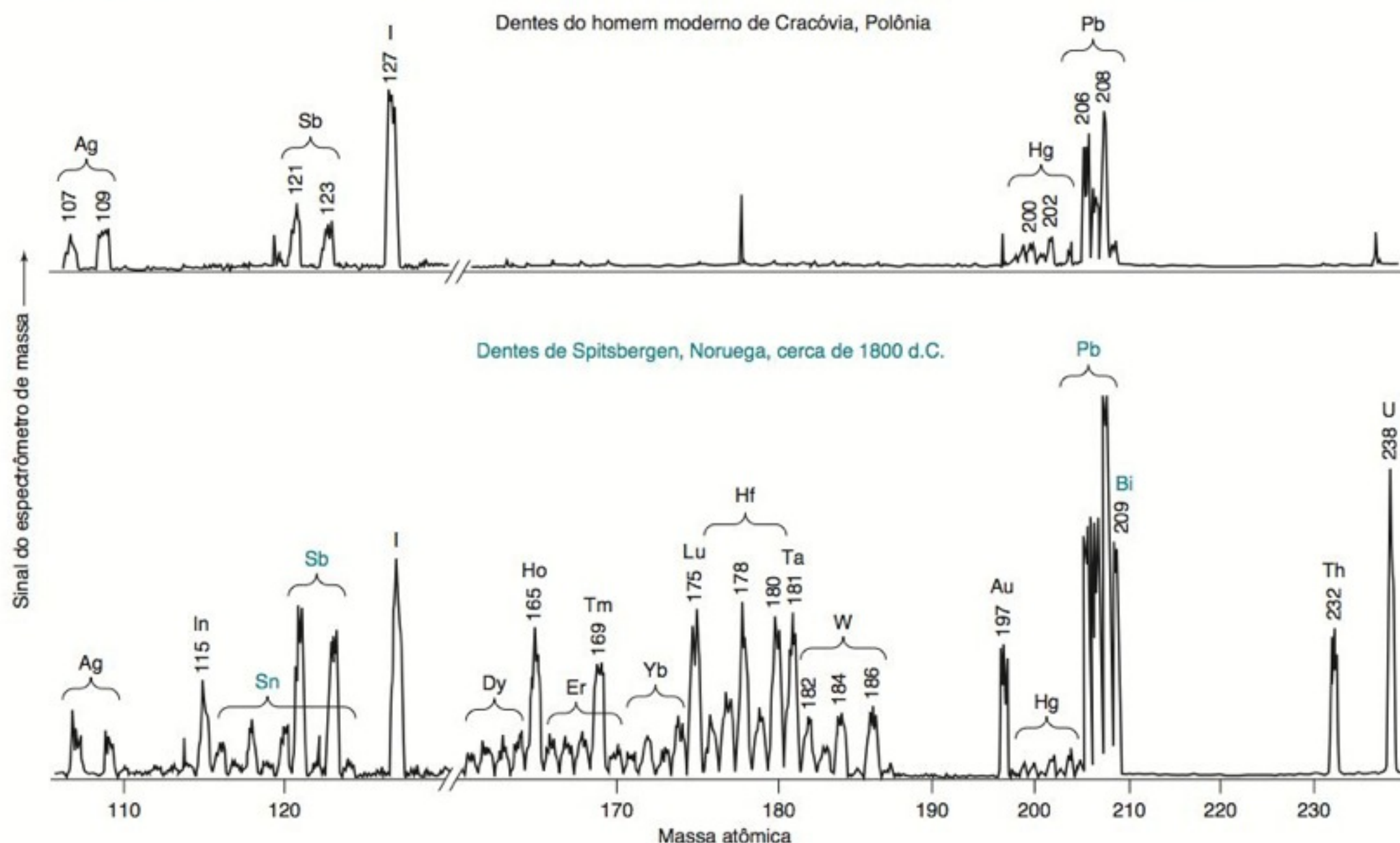
(c) Mostre que fazendo-se a média de n medidas, aumenta-se a relação sinal/ruído por um fator de \sqrt{n} , comparado com o valor de uma única medida.

19-35. Os resultados de um experimento eletroquímico são vistos na figura a seguir. Em todas as curvas, um potencial elétrico é aplicado entre dois eletrodos após um tempo = 20 s e a absorbância de uma solução, contida entre os eletrodos, diminui até que no tempo de 60 s o potencial é retornado ao seu valor inicial. As curvas na parte de cima da figura mostram os resultados médios para 100, 300 e 1 000 repetições do experimento. A relação sinal/ruído rms medida na curva superior é 60,0. Faça a previsão da relação sinal/ruído esperada no caso de 300, 100 e 1 ciclo de medidas e compare seus resultados com os valores observados na figura.



Promediação do sinal em um experimento em que a absorbância é medida após o potencial elétrico ser alterado, decorridos 20 s. [De A. F. Slaterbeck, T. H. Ridgeway, C. J. Seliskar e W. R. Heineman, "Spectroelectrochemical Sensing Based on Multimode Selectivity Simultaneously Achievable in a Single Device", *Anal. Chem.* **1999**, 71, 1196.]

UM QUEBRA-CABEÇA EM ANTROPOLOGIA



Perfil de elementos traço em dentes de um homem moderno e de uma pessoa que viveu na Escandinávia há cerca de 200 anos. [De A. Cox, F. Keenan, M. Cooke e J. Appleton "Trace Element Profiling of Dental Tissues Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma — Mass Spectrometry", *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 354, 254.]



Um plasma de argônio acoplado indutivamente (plasma produzido por indução) atomiza as substâncias na temperatura de 6 000 K.

Na espectroscopia atômica a substância que está sendo analisada é decomposta em átomos por meio de uma chama, um forno ou um *plasma*. (Chama-se de **plasma** uma fase gasosa que está suficientemente quente para que existam íons e elétrons livres.) A quantidade presente de cada elemento é determinada pela absorção ou emissão de radiação visível, ou ultravioleta, pelos átomos no estado gasoso. Para a determinação de elementos-traço em dentes, uma quantidade mínima de amostra é vaporizada por meio de um pulso *laser* de alta energia¹ (este processo de extração é conhecido como *ablação*) e conduzida para dentro de um plasma, que ioniza alguns dos átomos. Estes íons passam então para um espectrômetro de massa, que mede a quantidade de cada espécie presente separando os íons em função das suas massas.

Os elementos químicos se incorporam nos dentes a partir da alimentação ou da inalação. A figura no início deste capítulo mostra os perfis de elementos-traço determinados pela extração por meio de *laser* (ablação), ionização por plasma e espectrometria de massa. As amostras estudadas foram retiradas da dentina dos dentes de uma pessoa da era atual e de uma outra que viveu na Escandinávia em torno de 1800 d.C. A diferença entre os resultados é marcante. Os dentes antigos contêm teores significativos de estanho e bismuto, que estão praticamente ausentes na dentição contemporânea. Um dente antigo também contém muito mais chumbo e antimônio que os dentes atuais. O estanho e o chumbo são os constituintes do peltre, uma liga, que, no passado, era utilizada na fabricação de utensílios para mesa e cozinha. Também é possível que o bismuto e o antimônio provenham de impurezas presentes no peltre.

O que é ainda mais interessante nos dentes antigos é a abundância de elementos da série dos lantanídeos (disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio) e os elementos tântalo, tungstênio, ouro, tório e urânio. Minerais contendo lantanídeos são encontrados na Escandinávia (na realidade, diversos desses elementos foram descobertos lá), mas como eles foram utilizados no passado? As pessoas preparavam alimentos com eles? Como eles conseguiam entrar na cadeia alimentar?

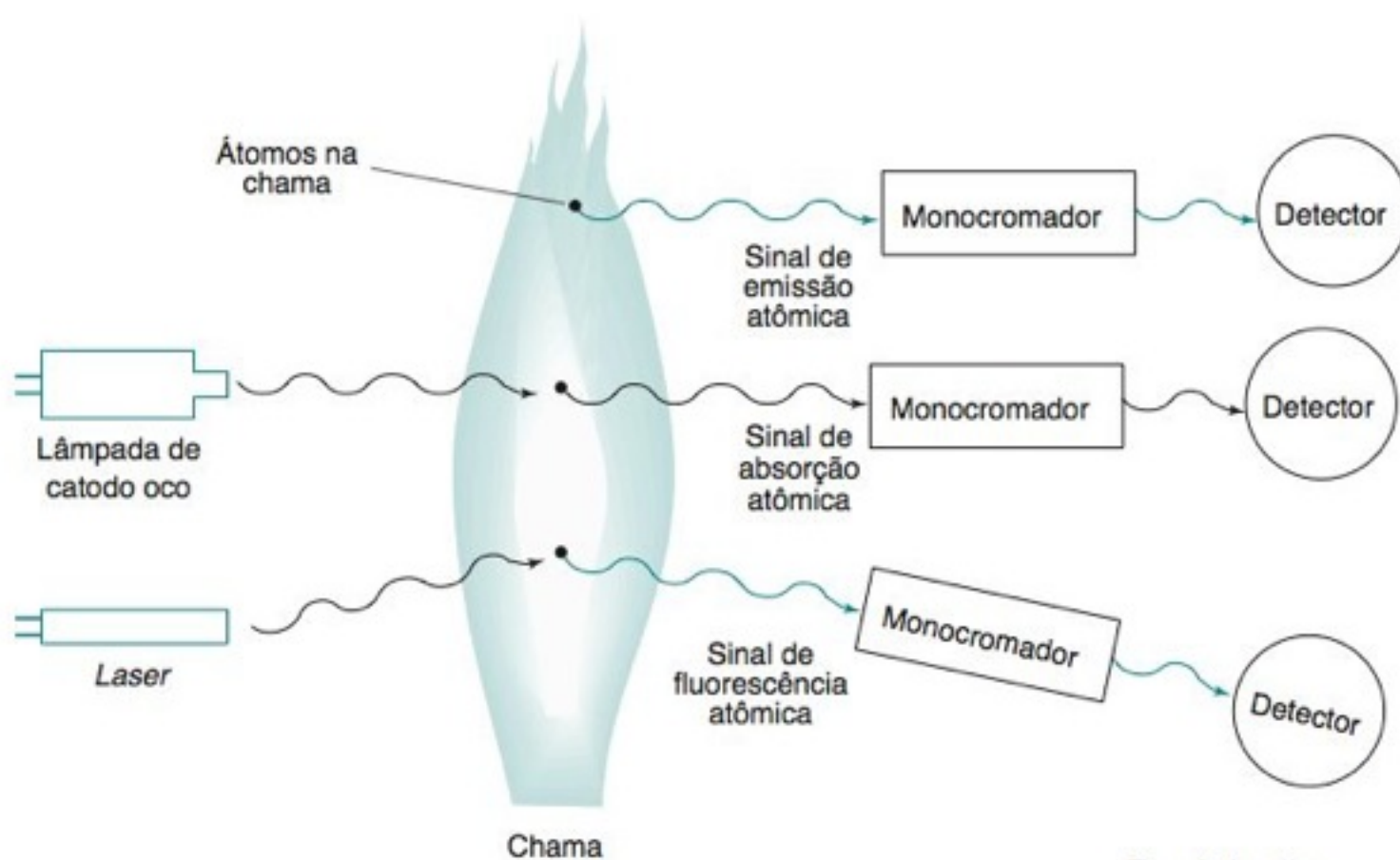
Na *espectroscopia atômica*, as amostras são vaporizadas na faixa de 2 000-8 000 K decompondo-se em átomos. As concentrações dos átomos no vapor são determinadas pela medida da absorção ou da emissão de radiação em determinados comprimentos de onda, característicos dos elementos. A espectroscopia atômica é uma das ferramentas mais importantes da química analítica devido à sua alta sensibilidade, à sua capacidade de distinguir um elemento de outro em uma amostra complexa, à possibilidade de se analisarem simultaneamente vários elementos e à facilidade com que várias amostras podem ser analisadas automaticamente.^{2,3} Os íons na fase vapor podem também ser analisados em um espectrômetro de massa, técnica que será descrita neste capítulo. Os equipamentos para espectroscopia atômica são caros, mas são facilmente encontrados em laboratórios.

As quantidades presentes de analito são determinadas em concentrações de partes por milhão (µg/g) até partes por trilhão (pg/g). Para analisar os principais constituintes de uma amostra, esta deve ser diluída de modo a reduzir as concentrações para o nível de partes por milhão. Os elementos-traço presentes em uma amostra podem ser determinados diretamente, sem que seja necessário fazer-se uma *pré-concentração*. A precisão em espectroscopia atômica situa-se normalmente na faixa de alguns % (dependendo do tipo da amostra e da matriz), que não é tão boa quanto a de outros métodos de análise química por via úmida. A análise por espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, feita com o maior cuidado possível e com amostras apropriadas, apresenta uma exatidão e uma precisão da ordem de 0,1%. Isso permite que essa técnica possa ser empregada para certificar materiais de referência de DNA com base no teor de fósforo presente.⁴

Pré-concentração: concentra-se um analito diluído até um nível que seja suficientemente alto para ser analisado

20-1 Uma Visão Geral

Existem três formas de espectroscopia atômica que se baseiam em fenômenos de absorção, emissão e fluorescência (Figura 20-1).⁵ Na **absorção atômica** ilustrada na Figura 20-2, uma amostra líquida é aspirada (sugada) para dentro de uma chama cuja temperatura é de 2 000-3 000 K. O líquido evapora e o sólido restante é **atomizado** (decomposto em átomos) na chama, que substitui a cubeta na espectrofotometria convencional. O caminho óptico da chama é, geralmente, de 10 cm. A *lâmpada de catodo oco* vista à esquerda na Figura 20-2 possui um catodo feito de ferro. Quando o catodo é bombardeado com os íons de Ne^+ ou de Ar^+ , de energia elevada, os átomos de Fe excitados se vaporizam e emitem luz com as mesmas frequências que são absorvidas pelos átomos de Fe do analito presente na chama. No lado direito da Figura 20-2, um detector mede a quantidade de luz que passa através da chama.

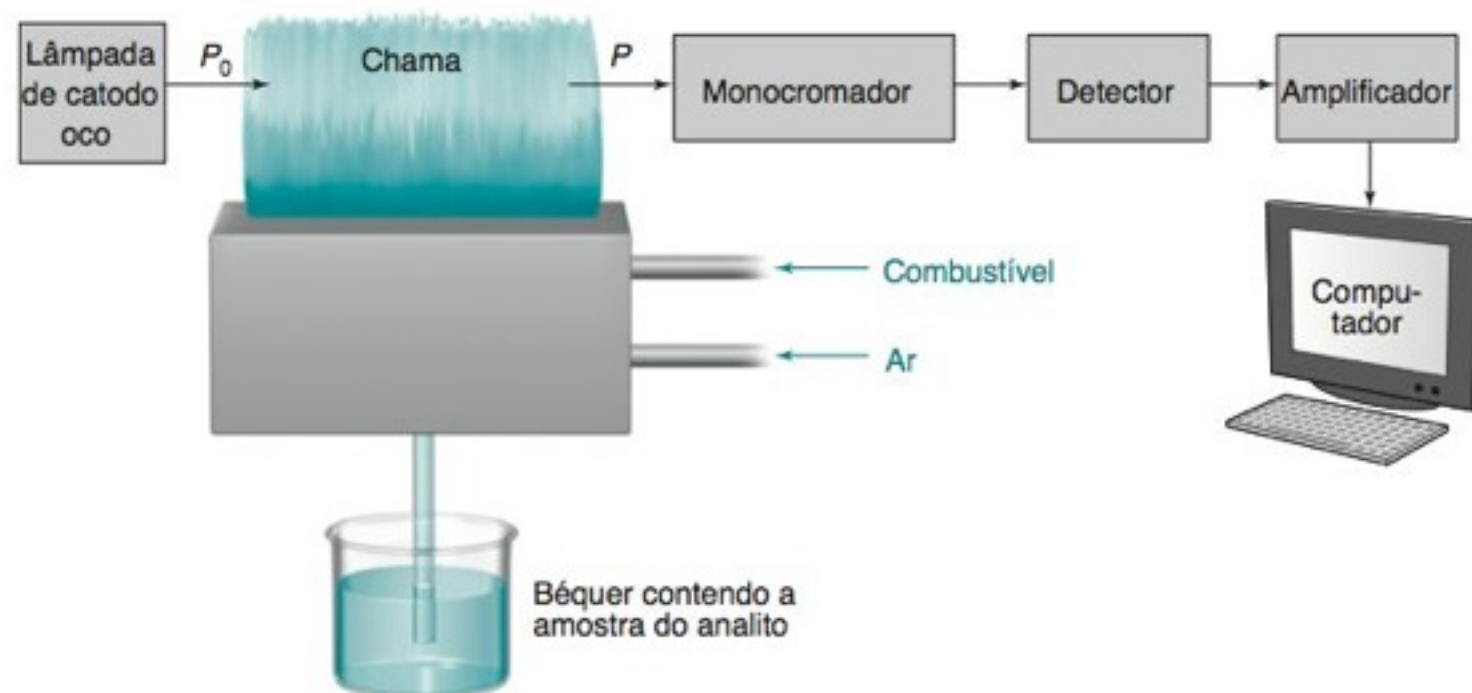


Diferentes formas de espectroscopia atômica:

- *emissão* proveniente de um estado excitado populado termicamente
- *absorção* de linhas finas (raias) provenientes de uma lâmpada de catodo oco
- *fluorescência* decorrente da absorção de radiação laser

FIGURA 20-1 Absorção, emissão e fluorescência por átomos em uma chama. Na absorção atômica, os átomos absorvem parte da luz proveniente da fonte e a luz não absorvida alcança o detector. Os átomos responsáveis pela emissão atômica são aqueles que estão em um estado excitado devido à alta energia térmica da chama. Para observarmos a fluorescência atômica, os átomos são excitados por uma lâmpada externa ou por um laser. Um átomo excitado pode decair para um estado de menor energia emitindo radiação.

FIGURA 20-2 Experimento de absorção atômica. Da mesma forma que na Figura 17-4, a transmitância é $T = P/P_0$ e a absorbância $A = -\log T$. Na prática, P_0 é a energia radiante que atinge o detector quando não existe nenhuma amostra presente na chama e P é a energia medida quando a amostra está presente.



Uma diferença importante entre as espectroscopias atômica e molecular é a largura da banda de radiação que é absorvida ou emitida. Os espectros de absorção óptica de líquidos e sólidos têm, normalmente, como nas Figuras 17-7 e 17-18, larguras de banda de ~10 a 100 nm. Ao contrário, um espectro proveniente de átomos no estado gasoso é constituído por linhas finas com larguras de banda de ~0,001 nm (Figura 20-3). Como as linhas são tão estreitas, praticamente não existem superposições entre os espectros de elementos diferentes em uma mesma amostra. Por isso, alguns instrumentos podem determinar, simultaneamente, mais de 70 elementos. Veremos mais tarde que linhas estreitas de absorção do analito necessitam de que a fonte de luz que também tenha um espectro constituído por linhas estreitas.

A Figura 20-1 também ilustra um experimento de **fluorescência atômica**. Os átomos presentes na chama são irradiados com um *laser*, sendo promovidos a um estado eletrônico excitado, a partir do qual eles podem fluorescer retornando ao estado fundamental. A Figura 20-4 mostra a fluorescência atômica de 2 ppb de chumbo em água de torneira.

A fluorescência é mais sensível que a absorção, pois podemos observar um sinal fraco de fluorescência em um fundo escuro. Na absorção, temos que observar pequenas diferenças entre as grandes intensidades luminosas que atingem o detector.

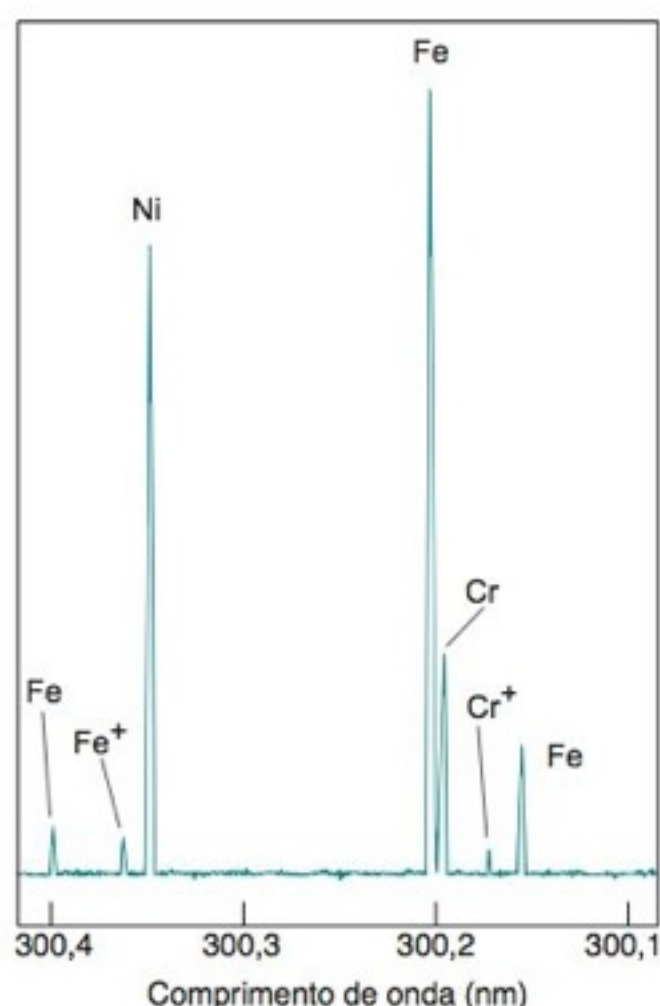


FIGURA 20-3 Uma parte do espectro de emissão de uma lâmpada de catodo oco de aço, mostrando as linhas provenientes dos átomos de Fe, Ni e Cr, no estado gasoso e linhas fracas provenientes dos íons Cr^+ e Fe^+ . A resolução do monocromador é de 0,001 nm, que é comparável às larguras verdadeiras das linhas. [De A. P. Thorne, "Fourier Transform Spectrometry in the Ultraviolet", *Anal. Chem.* **1991**, 63, 57A.]

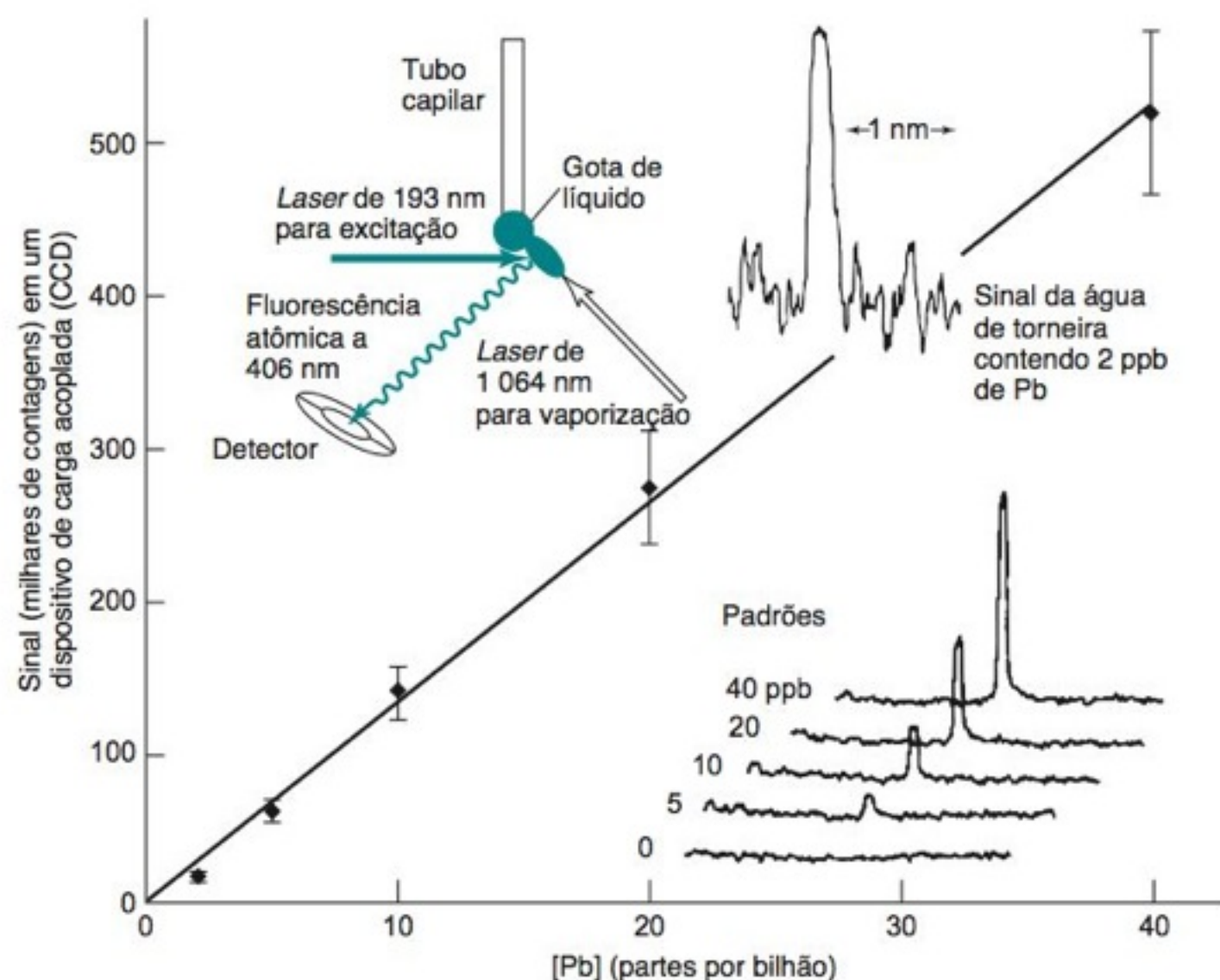
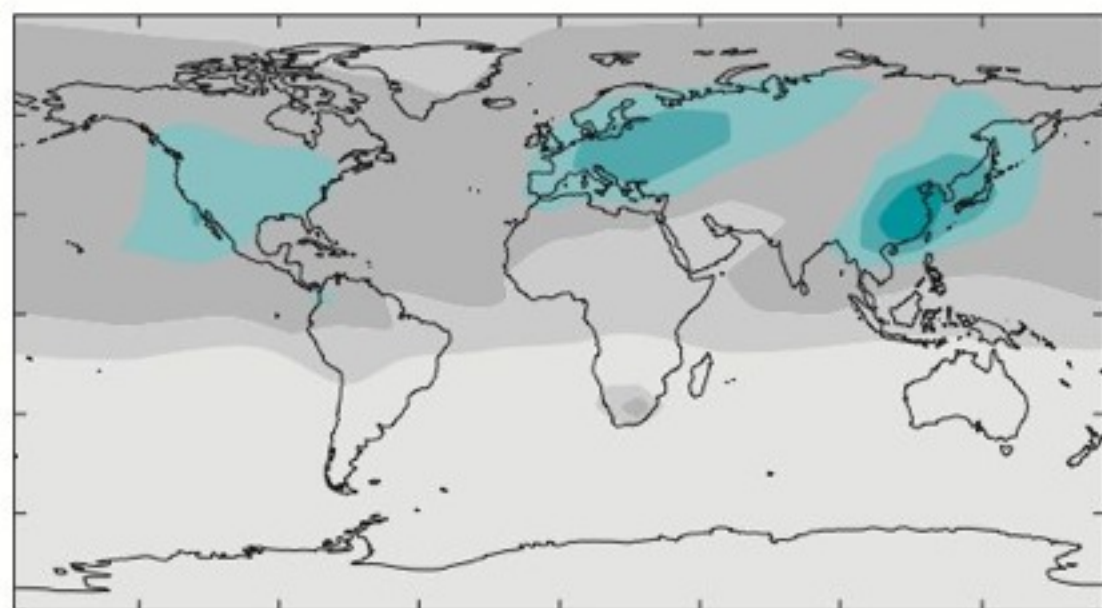


FIGURA 20-4 Fluorescência atômica do Pb em 405,8 nm. Água contendo partes por bilhão (ppb) de $PbCO_3$ coloidal foi expelida de um tubo capilar e exposta a um pulso de 6 ns de radiação *laser* de 1.064 nm focalizada na gota. O pulso criou uma nuvem de vapor que se move em direção ao *laser*. Após 2,5 μs , a nuvem foi exposta a um pulso de *laser* de 193 nm, criando átomos de Pb excitados cuja fluorescência foi medida durante 0,1 μs com um sistema óptico com resolução de 0,2 nm. A figura mostra uma curva de calibração construída a partir de padrões de $PbCO_3$ coloidais e o sinal da água de torneira contendo 2 ppb de Pb. [De S. K. Ho e N. H. Cheung, "Sub-Part-per-Billion Analysis of Aqueous Lead Colloids by ArF Laser Induced Atomic Fluorescence", *Anal. Chem.* **2005**, 77, 193.]

BOXE 20-1 Análise de Mercúrio por Fluorescência Atômica em Amostras Vaporizadas a Frio

O mercúrio é um poluente tóxico volátil. O mapa a seguir mostra concentrações de $\text{Hg}(0)$ no ar próximo da superfície terrestre. O elemento também é encontrado como $\text{Hg(II)}(aq)$ em nuvens e partículas na atmosfera. Aproximadamente dois terços do mercúrio atmosférico provêm de atividades humanas, incluindo a queima de carvão, incineração de lixo e produção de Cl_2 através do processo cloro-soda (Problema 16-7).



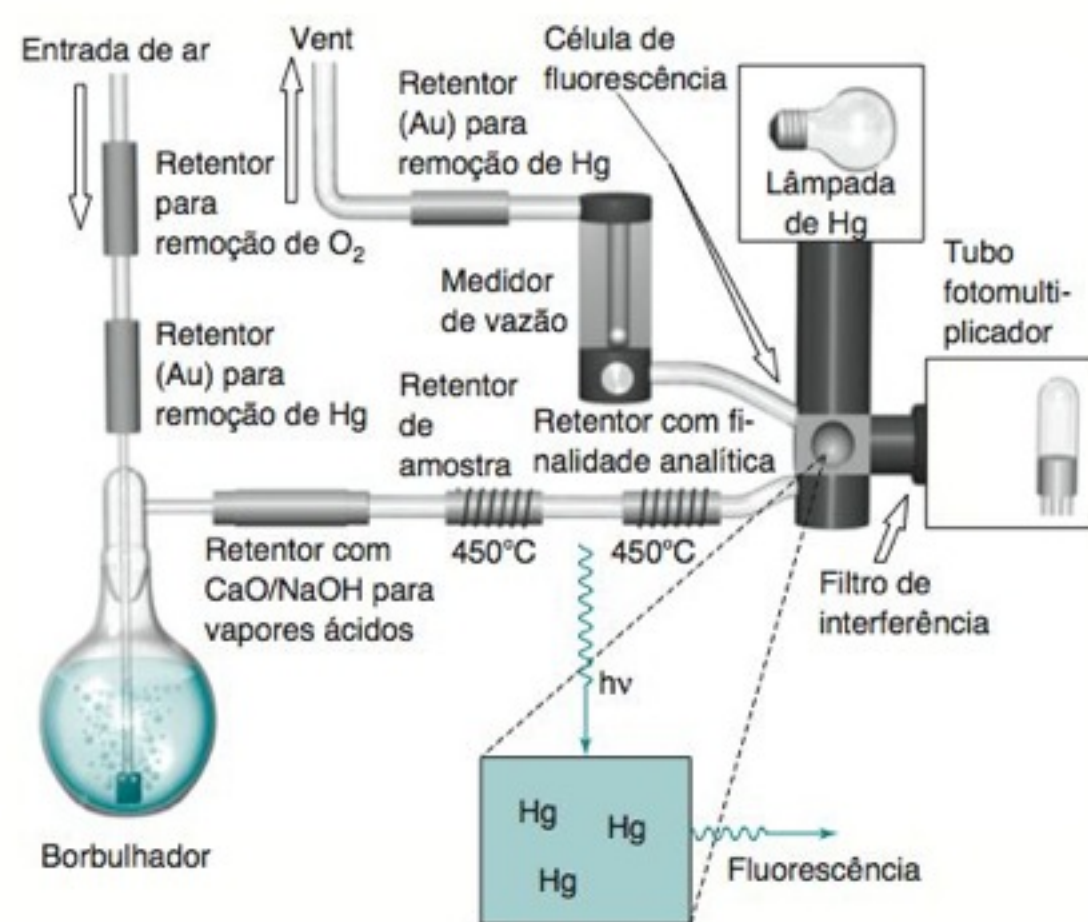
1,1 1,4 1,5 1,6 1,7 1,9 2,1 $\text{ng Hg}(0)/\text{m}^3$

Média global anual da concentração de $\text{Hg}(0)$ na superfície da Terra. [De C. Seigneur, K. Vijayaraghavan, P. Karamchandani e C. Scott, "Global Source Attribution of Mercury Deposition in the United States", *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 555.]

Um método sensível para medirmos mercúrio em matrizes tais como água, solo e peixes envolve a formação de $\text{Hg}(g)$, que é determinado por absorção atômica ou fluorescência. Para a maioria das amostras ambientais, estão disponíveis equipamentos automatizados de digestão e análise.^{6,7} Para a análise de água por um método-padrão, todo o mercúrio é inicialmente oxidado a Hg(II) com BrCl presente no frasco de purga no desenho visto a seguir, à esquerda. Os halogênios são reduzidos com hidroxilamina (NH_2OH) e o Hg(II) é reduzido a $\text{Hg}(0)$ com SnCl_2 . O $\text{Hg}(0)$ é então eliminado da solução por borbulhamento de Ar ou N_2 de alta pureza. O $\text{Hg}(0)$ é coletado à temperatura am-

biente em um retentor (*trap*) de amostra, o qual contém areia quartzítica revestida com ouro. O Hg liga-se ao Au enquanto outros gases são eliminados por purga. O retentor de amostra é então aquecido a 450°C para eliminar completamente o $\text{Hg}(g)$, que é aprisionado por um retentor analítico à temperatura ambiente. Dois retentores prévios são usados de modo que todas as outras impurezas gasosas são removidas antes da análise. O $\text{Hg}(g)$ é então liberado do retentor analítico por aquecimento, fluindo para a célula de fluorescência. A intensidade de fluorescência depende fortemente das impurezas gasosas que podem suprimir a emissão espectral do Hg.

O limite mínimo de quantificação é $\sim 0,5 \text{ ng/L}$ (partes por trilhão). Para medir quantidades tão pequenas necessita-se de cuidados extraordinários em cada estágio da análise para prevenir a contaminação. Amalgamas de mercúrio, presentes na dentição do operador, podem contaminar as amostras por simples exposição à respiração exalada.



Análise de Mercúrio pelo Método 1631 da Agência de Proteção Ambiental dos EUA.

A fluorescência atômica tem uma sensibilidade cerca de mil vezes maior que a absorção atômica, mas os equipamentos para fluorescência atômica não se encontram disponíveis para uso rotineiro. Um importante exemplo do uso da fluorescência atômica é a análise de mercúrio (Boxe 20-1).

Por outro lado, a **emissão atômica** (Figura 20-1) é uma técnica amplamente utilizada.⁸ As colisões no *plasma* muito quente promovem alguns átomos a estados eletrônicos excitados, a partir dos quais eles podem espontaneamente emitir fótons para retornarem ao estado fundamental. Este experimento é feito sem o uso de lâmpadas. A intensidade de emissão é proporcional à concentração do elemento presente na amostra. Atualmente, a emissão proveniente dos átomos em um plasma é a principal forma de espectroscopia atômica.

20-2 Atomização: Chamas, Fornos e Plasmas

Na espectroscopia atômica, o analito é *atomizado* em uma chama, ou em um forno aquecido eletricamente, ou em um plasma. Durante décadas a atomização foi feita usando-se chamas, mas, atualmente, é mais comum a utilização de plasmas produzidos por indução e de fornos de grafita. Iniciaremos nosso estudo pelas chamas, pois elas ainda são muito comuns nos instrumentos existentes nos laboratórios de ensino.

Solventes orgânicos, com tensão superficial inferior à da água, são excelentes para a espectroscopia atômica, pois tendem a formar gotículas menores, o que permite uma atomização mais eficiente.

Chamas

A maioria dos espectrômetros de chama utiliza um **queimador por mistura prévia**, como o da Figura 20-5, onde são misturados o combustível, o oxidante e a amostra, antes de serem introduzidos na chama. A amostra em solução é aspirada para dentro do *nebulizador pneumático* pelo fluxo rápido do oxidante (geralmente ar), que passa próximo da ponta do capilar da amostra. O líquido se dispersa como uma fina névoa assim que deixa o capilar. A névoa é direcionada em alta velocidade sobre uma pérola de vidro, onde as gotículas se dispersam em partículas ainda menores. A formação de pequenas gotículas é chamada de **nebulização**. Uma fina suspensão de partículas líquidas (ou sólidas) em um gás é chamada **aerossol**. O nebulizador produz um aerossol a partir da amostra líquida. A névoa, o oxidante e o combustível fluem pelos defletores, que promovem uma homogeneização adicional e evitam a passagem de gotículas grandes de líquido. O excesso de líquido é coletado no fundo da câmara de nebulização e é eliminado por meio de um dreno. O aerossol que atinge a chama contém somente cerca de 5% da amostra inicial.

A combinação mais comum de combustível e oxidante é a de acetileno e ar, que produz uma chama com temperatura de 2 400-2 700 K (Tabela 20-1). Quando uma chama mais quente é necessária para atomização de elementos com alto ponto de ebulição (chamados de elementos *refratários*), utilizamos, geralmente, uma mistura de acetileno com óxido nítrico. No perfil da chama na Figura 20-5b, o gás que entra na região de aquecimento prévio é aquecido por condução térmica e pela radiação proveniente da zona de reação primária (o cone azul na chama). A combustão se completa no cone exterior, onde o ar das redondezas é aspirado para dentro da chama. As chamas emitem luz, cuja intensidade deve ser subtraída do sinal total para se obter o valor correspondente ao sinal do analito.

As gotículas que conseguem entrar na chama evaporam e, então, o sólido formado vaporiza e se decompõe em átomos. Vários elementos formam óxidos e hidróxidos quando alcançam o cone exterior. As moléculas não têm os mesmos espectros que os átomos, logo o sinal atômico torna-se menos intenso. As moléculas também emitem radiação de faixa larga, que deve ser subtraída dos sinais atômicos finos, que são importantes para a análise. Se a chama é relativamente rica em combustível (uma chama “rica”), o excesso de carbono tende a reduzir óxidos e hidróxidos metálicos e, portanto, leva a um aumento de sensibilidade. Uma chama “pobre”, com excesso de oxidante, é mais quente. Para obtenção de melhores resultados nas análises, elementos diferentes necessitam de chamas ricas ou pobres. A altura da chama, na qual se observa o máximo de absorção ou emissão atômica, depende do elemento que está sendo analisado, bem como da vazão da amostra, do combustível e do oxidante.⁹

Fornos¹⁰

Um **forno de grafita** aquecido eletricamente oferece uma sensibilidade maior do que a proporcionada pelas chamas e necessita de menos amostra. Cerca de 1 a 100 μL de amostra são injetados dentro do forno através do orifício visto no centro da Figura 20-6. A luz pro-

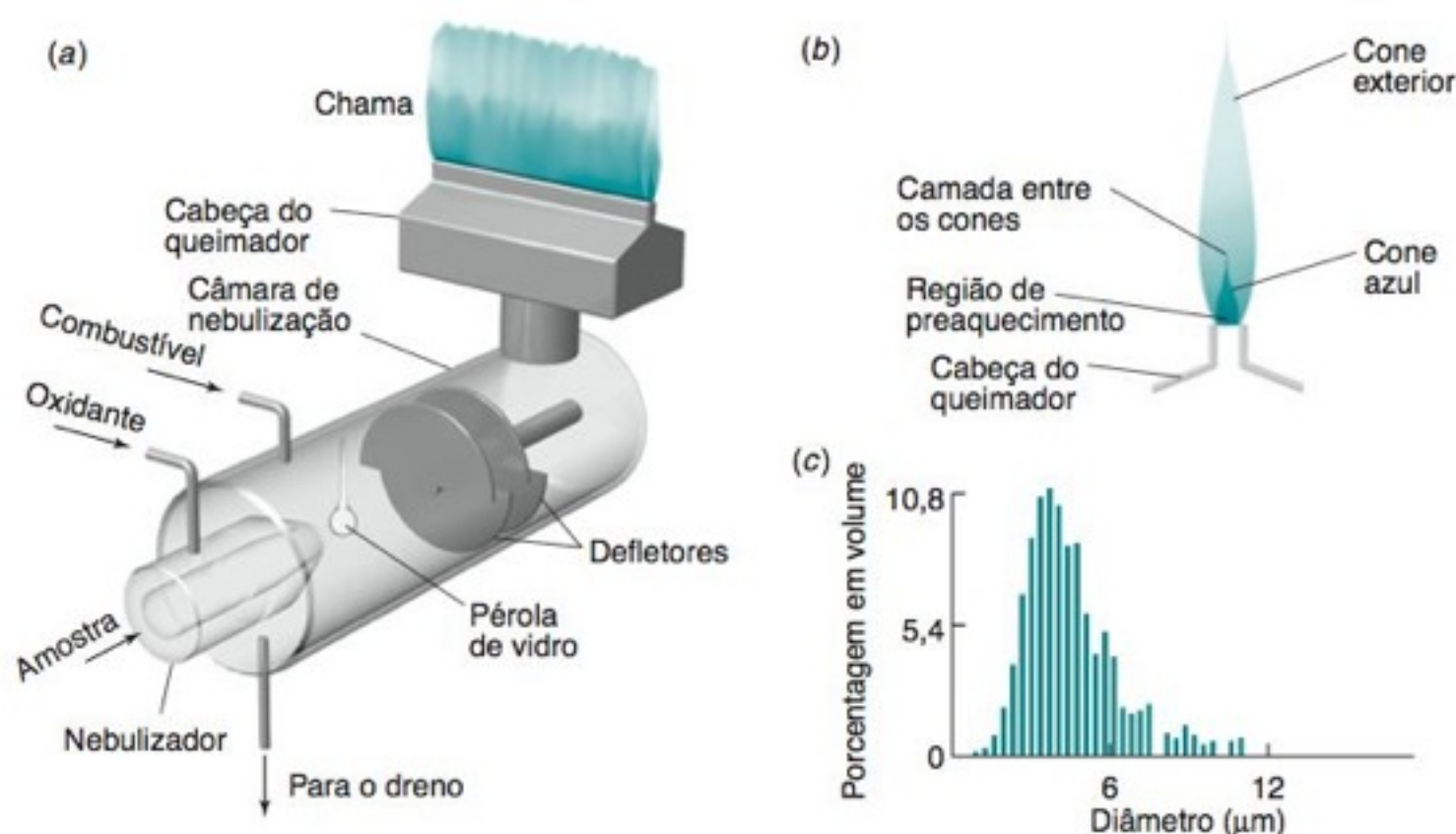


FIGURA 20-5 (a) Diagrama esquemático de um queimador por mistura prévia. (b) Vista da região correspondente ao cone da chama. A fenda na cabeça do queimador tem cerca de 0,5 mm de largura. (c) Distribuição dos tamanhos das gotículas produzidas por um determinado nebulizador. [De R. H. Clifford, I. Ishii, A. Montaser e G. A. Meyer, "Droplet-Size and Velocity Distributions of Aerosols from Commonly Used Nebulizers", *Anal. Chem.* **1990**, 62, 390.]

TABELA 20-1 Temperaturas máximas de chama

Combustível	Oxidante	Temperatura (K)
Acetileno $\text{HC}\equiv\text{CH}$	Ar	2 400–2 700
Acetileno	Óxido nítrico, N_2O	2 900–3 100
Acetileno	Oxigênio	3 300–3 400
Hidrogênio	Ar	2 300–2 400
Hidrogênio	Oxigênio	2 800–3 000
Cianogênio $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	Oxigênio	4 800

veniente da lâmpada de cátodo oco passa através das janelas existentes em cada uma das extremidades do tubo de grafita. Para evitar a oxidação da grafita, passa-se uma corrente de argônio pelo forno e a temperatura máxima de operação recomendada é de 2 550°C por não mais do que 7 s.

Na espectroscopia de chama, o *tempo de residência* do analito no caminho óptico é < 1 s quando ele ascende pela chama. Um forno de grafita confina a amostra atomizada no caminho óptico por vários segundos, o que permite uma maior sensibilidade. Enquanto o volume mínimo de solução, necessário para a análise de chama, é de 1–2 mL, apenas 1 µL é suficiente para um forno. A precisão com um forno, usando injeção manual de amostras, raramente é melhor que 5–10%. Porém, com uma injeção automática de amostras, a reprodutibilidade melhora para ~1%.

Quando injetamos uma amostra, a gotícula deve entrar em contato com o fundo do forno e permanecer em uma área pequena (Figura 20-7a). Se injetarmos uma gotícula muito alto (Figura 20-7b), ela respinga e se dispersa, reduzindo a precisão da medida. No pior caso, a gota adere à ponta da pipeta e finalmente se deposita em torno do buraco do injetor quando a pipeta é retirada.

Comparados com as chamas, os fornos exigem mais habilidade por parte do operador em encontrar as condições apropriadas para cada tipo de amostra. O forno é aquecido em três ou mais etapas para atomizar corretamente a amostra. Para medirmos o teor de Fe na ferritina, uma proteína acumuladora de ferro, são injetados 10 µL de uma amostra contendo ~0,1 ppm de Fe dentro do forno a ~90°C. O forno é programado para *secar* a amostra a 125°C por 20 s, de modo a remover o solvente. Após a secagem, ocorre a *queima* a 1 400°C por 60 s para destruir a matéria orgânica. A queima também é chamada de *pirólise*, que significa decomposição pelo calor. A etapa de queima cria fumaça, que pode interferir com a determinação do Fe. Após a queima, a amostra é atomizada a 2 100°C por 10 s. A absorbância atinge um máximo e então diminui assim que o Fe começa a evaporar dentro do forno. O sinal analítico é a absorbância integrada no tempo (a área do pico) durante a atomização. Após a atomização, o forno é aquecido a 2 500°C, por 3 s, para eliminar qualquer resíduo que tenha permanecido.

O forno é purgado com Ar ou N_2 durante cada etapa, exceto na atomização, para a remoção do material volátil. O fluxo de gás é interrompido durante a atomização para evitar que o analito seja expulso do forno. No desenvolvimento de um método para um novo tipo de amostra, é importante registrar o sinal em função do tempo, pois existem também sinais decorrentes da fumaça, durante a queima, e do brilho avermelhado quente do forno, durante a última parte da atomização. Um operador qualificado deve saber interpretar qual é o sinal relativo ao analito, de modo que o pico correto seja integrado.

O forno na Figura 20-8a apresenta um melhor desempenho do que um simples tubo oco de grafita. A amostra é injetada em uma plataforma, aquecida pela radiação vinda da parede do forno, de modo que sua temperatura sofra um retardo em relação à da parede, durante o aquecimento. O analito na plataforma não vaporiza até que a parede atinja uma temperatura constante (Figura 20-8b). Em um forno a temperatura constante, a área sob o pico de absorbância na Figura 20-8b é uma medida confiável da quantidade total de analito vaporizado a partir da amostra. Uma velocidade de aquecimento de 2 000 K/s dissocia rapidamente as moléculas e aumenta a concentração de átomos livres no forno.

O forno na Figura 20-8a é aquecido *transversalmente* (de um lado a outro) de modo a proporcionar uma temperatura quase uniforme em todo o forno. Em fornos com aquecimento *longitudinal* (de uma extremidade a outra), o centro do forno é mais quente que as extremidades. Os átomos da região central condensam nas extremidades, onde podem evaporar durante a próxima corrida da amostra. A interferência das corridas anteriores é conhecida como *efeito de memória*. Este efeito é menor em um forno aquecido transversalmente. Para diminuirmos ainda mais os efeitos de memória, a grafita comum é revestida com uma camada densa de *grafita pirolítica*, produzida pela decomposição térmica de um vapor orgânico. O revestimento sela a superfície da grafita, relativamente porosa, de modo a impedir a absorção de átomos pela superfície.

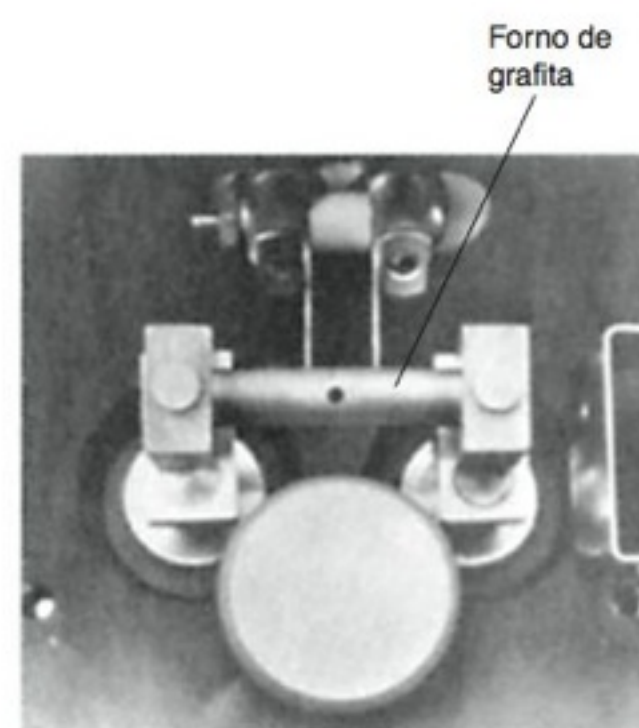


FIGURA 20-6 Forno de grafita, com 38 mm de comprimento, aquecido eletricamente utilizado na espectroscopia atômica. [Cortesia de Instrumentation Laboratory, Wilmington, MA.]

O operador tem que determinar, em cada etapa da análise, qual o tempo razoável de operação e qual a temperatura adequada. Uma vez que uma sequência correta de operações (um programa) tenha sido estabelecida, essa mesma sequência pode ser aplicada a um grande número de amostras semelhantes.

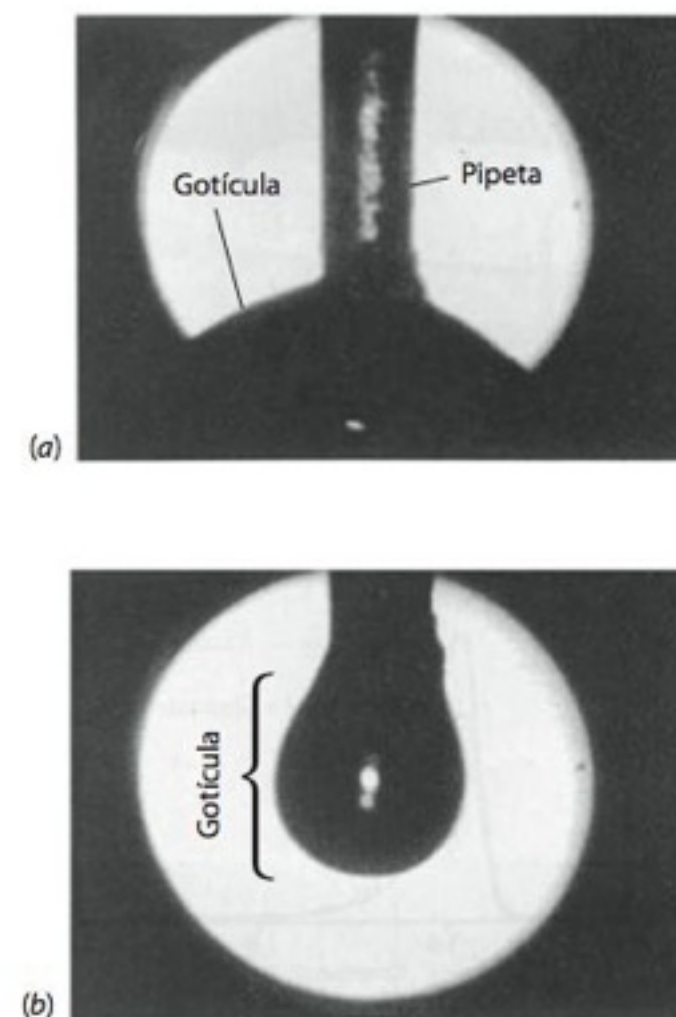


FIGURA 20-7 (a) A posição correta para injeção de uma amostra dentro de um forno de grafita consiste em depositar a gotícula em um pequeno volume na parte inferior do forno. (b) Se a injeção for feita de uma altura maior, a amostra espirra e a precisão da análise se torna menor. [De P. K. Booth, "Improvements in Method Development for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", *Am. Lab.*, February 1995, p. 48X.]

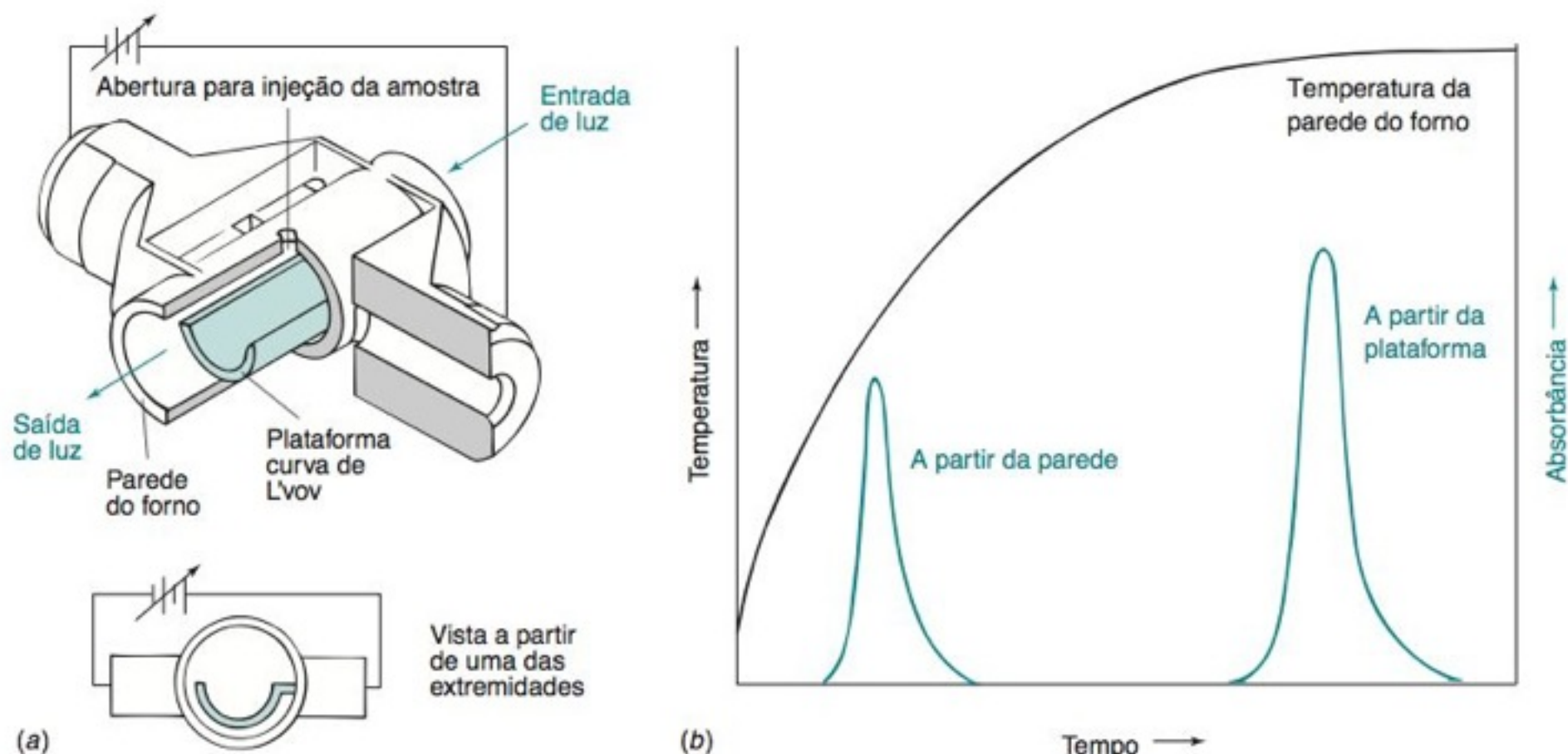


FIGURA 20-8 (a) Um forno de grafita, aquecido transversalmente, mantém a temperatura praticamente constante em toda a sua extensão, reduzindo assim o efeito de memória proveniente das análises anteriores. A *plataforma de L'vov* é aquecida uniformemente pela radiação da parede externa, e não por condução térmica. A plataforma é fixada à parede por meio de um pequeno suporte, que não é visto na figura. [Cortesia de Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT.] (b) Perfis de aquecimento comparando a evaporação do analito a partir da parede e a partir da plataforma. [De W. Slavin "Atomic Absorption Spectroscopy", *Anal. Chem.* **1982**, 54, 685A.]

Uma amostra pode ser *pré-concentrada* pela injeção e evaporação de múltiplas alíquotas no forno de grafita antes da análise.¹¹ Para medir traços de As em água potável, uma alíquota de 30 μL de água, juntamente com um modificador de matriz, foi injetada e evaporada. O procedimento foi repetido cinco vezes de modo que o volume total da amostra foi 180 μL . O limite de detecção para As foi 0,3 $\mu\text{g/L}$ (partes por bilhão). Sem a etapa de pré-concentração, o limite de detecção seria 1,8 $\mu\text{g/L}$. Esta melhoria é crítica porque o As é altamente tóxico em concentrações de apenas algumas partes por bilhão.

Nos fornos normalmente utilizamos amostras líquidas. Entretanto, na *amostragem direta de sólidos*, analisa-se um sólido sem nenhuma manipulação adicional da amostra (Figura 20-9). Por exemplo, traços de impurezas de pó de tungstênio, usado para preparar componentes industriais feitos com este metal, podem ser analisados pesando-se de 0,1 a 100 mg de pó em uma plataforma de grafita.¹² A plataforma é transferida para o forno e aquecida a 2 600°C para atomizar as impurezas presentes no tungstênio, mas não o tungstênio em si (que funde a 3 410°C). Depois de várias análises, o resíduo de tungstênio é raspado da superfície da plataforma, que pode ser reutilizada 400 vezes. Como analisamos mais amostras quando adicionamos um sólido em vez de injetarmos um líquido, os limites de detecção para impurezas presentes em quantidades-traço se tornam cerca de 100 vezes menores que no caso de injeção de amostras líquidas. Por exemplo, Zn pode ser detectado em um nível de 10 pg/g (10 partes por trilhão), quando analisamos 100 mg de tungstênio. As curvas de calibração são obtidas injetando-se soluções-padrão dos elementos-traço e analisando-as da mesma maneira que as amostras líquidas convencionais. Os resultados obtidos a partir da amostragem direta de sólidos têm boa concordância com os resultados obtidos em amostras em que o sólido foi previamente digerido cuidadosamente até sua dissolução. Outros sólidos que foram analisados por amostragem direta de sólidos incluem grafita, carvão de silício, cimento, sedimentos fluviais, cabelo e amostras vegetais.¹³

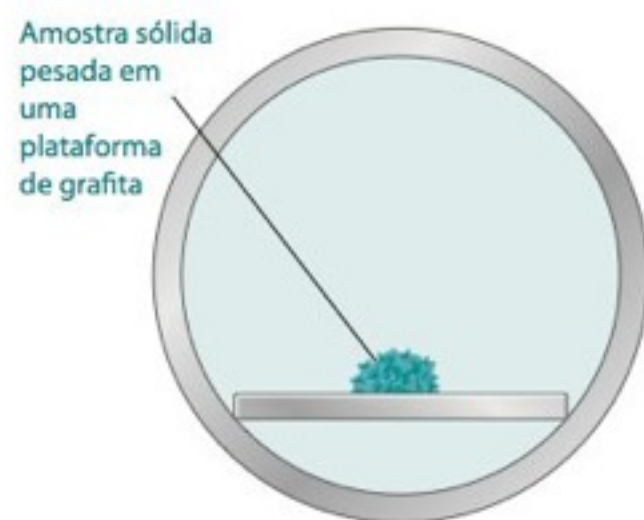


FIGURA 20-9 Amostragem direta de sólidos vista pela parte inferior do forno.

O **modificador de matriz** aumenta a volatilidade de uma matriz ou diminui a volatilidade de um analito, de modo a obter uma separação mais efetiva entre a matriz e o analito.

Modificadores de Matriz para Análises em Fornos

Denominamos **matriz** tudo que esteja presente em uma amostra que não seja o analito. Idealmente, a matriz de uma amostra deve ser decomposta e evaporada durante a etapa de queima. Um **modificador de matriz** é uma substância adicionada à amostra para tornar a matriz mais volátil, ou o analito menos volátil, reduzindo, portanto, as perdas de analito durante o processo de queima.

Por exemplo, o nitrato de amônio é um modificador de matriz que pode ser adicionado à água do mar para reduzir a interferência da matriz NaCl. A Figura 20-10a mostra um perfil de aquecimento de um forno de grafita usado na determinação de Mn em água do mar. Quando uma solução de NaCl 0,5 M é submetida a esse perfil são observados os sinais correspondentes ao comprimento de onda analítico do Mn, como se vê na Figura 20-10b.

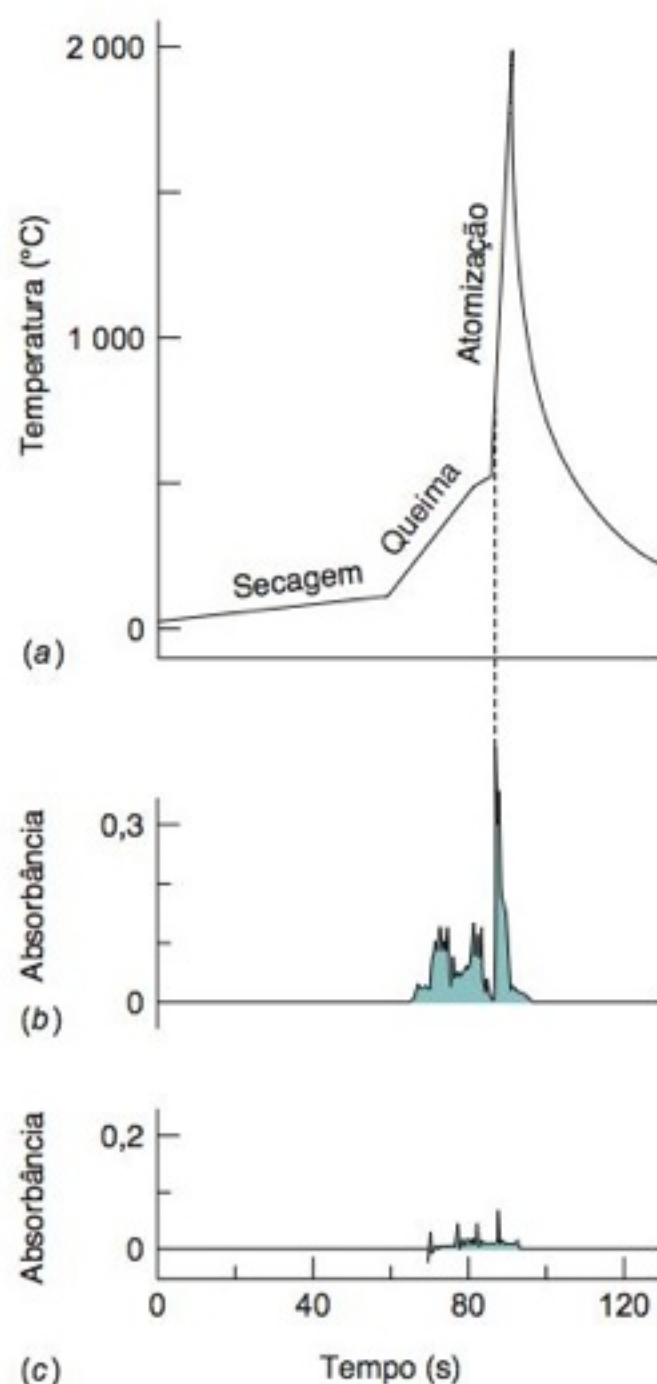


FIGURA 20-10 Redução de interferência utilizando-se um modificador de matriz. (a) Perfil de temperatura de um forno de grafita para a análise de Mn na água do mar. (b) Perfil de absorbância quando 10 µL de NaCl 0,5 M, com grau analítico, são submetidos ao tratamento térmico previsto em (a). A absorbância é monitorada, com uma largura de banda de 0,5 nm, no comprimento de onda do Mn, 279,5 nm. (c) A absorbância é muito reduzida para 10 µL de NaCl 0,5 M mais 10 µL do modificador de matriz NH_4NO_3 a 50% em massa. [De M. N. Quigley e F. Vernon, "Matrix Modification Experiment for Electrothermal Atomic Absorption Spectrophotometry", *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, 980.]

Grande parte da absorbância aparente é provavelmente devida à dispersão da luz causada pela fumaça produzida durante o aquecimento do NaCl. O pico de absorção mais forte, no início da etapa de atomização, interfere com a determinação de Mn. A Figura 20-10c nos mostra que a adição de NH_4NO_3 à amostra reduz muito os picos correspondentes à absorção da matriz. O NH_4NO_3 reage com o NaCl para formar NH_4Cl e NaNO_3 , substâncias que evaporam de maneira limpa em vez de produzirem fumaça.

O modificador de matriz $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ é adicionado à água do mar para diminuir a volatilidade do analito Sb. Na ausência do modificador, 90% do Sb é perdido durante o aquecimento a 1 250°C. Na presença do modificador, a matriz de água do mar pode ser evaporada a 1 400°C sem perda de Sb.¹⁴

O modificador de matriz $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ aumenta a temperatura da atomização do analito Al.¹⁵ Em altas temperaturas, o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ se decompõe formando $\text{MgO}(g)$. O Al presente em uma amostra é convertido em Al_2O_3 durante o aquecimento. Em temperaturas suficientemente altas, o Al_2O_3 se decompõe em Al e O, e o Al evapora. Entretanto, a evaporação do Al é retardada enquanto $\text{MgO}(g)$ estiver presente em virtude da reação



Quando todo o MgO tiver evaporado, a Reação 20-1 deixa de ocorrer e o Al_2O_3 finalmente se decompõe e evapora. Um modificador de matriz, que aumenta a temperatura de ebulição do analito, permite que uma temperatura de queima mais elevada seja usada, de modo a ocorrer uma remoção mais completa da matriz sem perda de analito.

Quando um forno de grafita é utilizado, é importante monitorar o sinal de absorção como uma função do tempo, conforme a Figura 20-10b. A forma dos picos ajuda a decidir como ajustar o tempo e a temperatura em cada etapa de modo a se obter um sinal claro do analito. Além disso, um forno de grafita possui um tempo de vida finito. A degradação da forma do pico ou uma variação no coeficiente angular da curva de calibração indica que é o momento de trocar de forno.

Plasma Acoplado Indutivamente (sigla inglesa ICP)

O **plasma acoplado indutivamente**,¹⁶ visto no início deste capítulo, é duas vezes mais quente que a chama de combustão (Figura 20-11). No plasma, a temperatura mais elevada, a estabilidade e o ambiente quimicamente inerte da atmosfera de Ar eliminam a maioria das interferências encontradas nas análises usando chamas. A análise simultânea

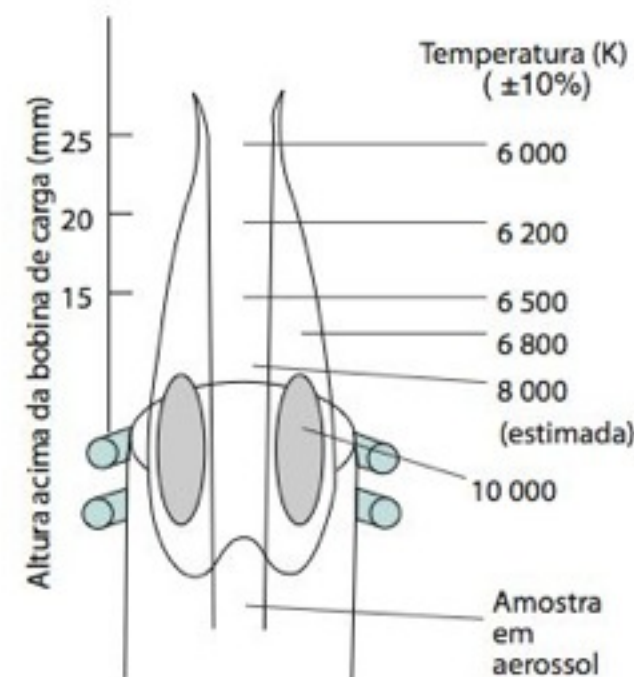


FIGURA 20-11 Perfil de temperatura de um plasma acoplado indutivamente. [De V. A. Fassel, "Simultaneous or Sequential Determination of the Elements at All Concentration Levels", *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1290A.]

Um *cristal piezoelétrico* é aquele cujas dimensões variam na presença de um campo elétrico aplicado. O potencial senoidal aplicado entre duas faces do cristal faz com que ele vibre. O quartzo é o material piezoelétrico mais comum.

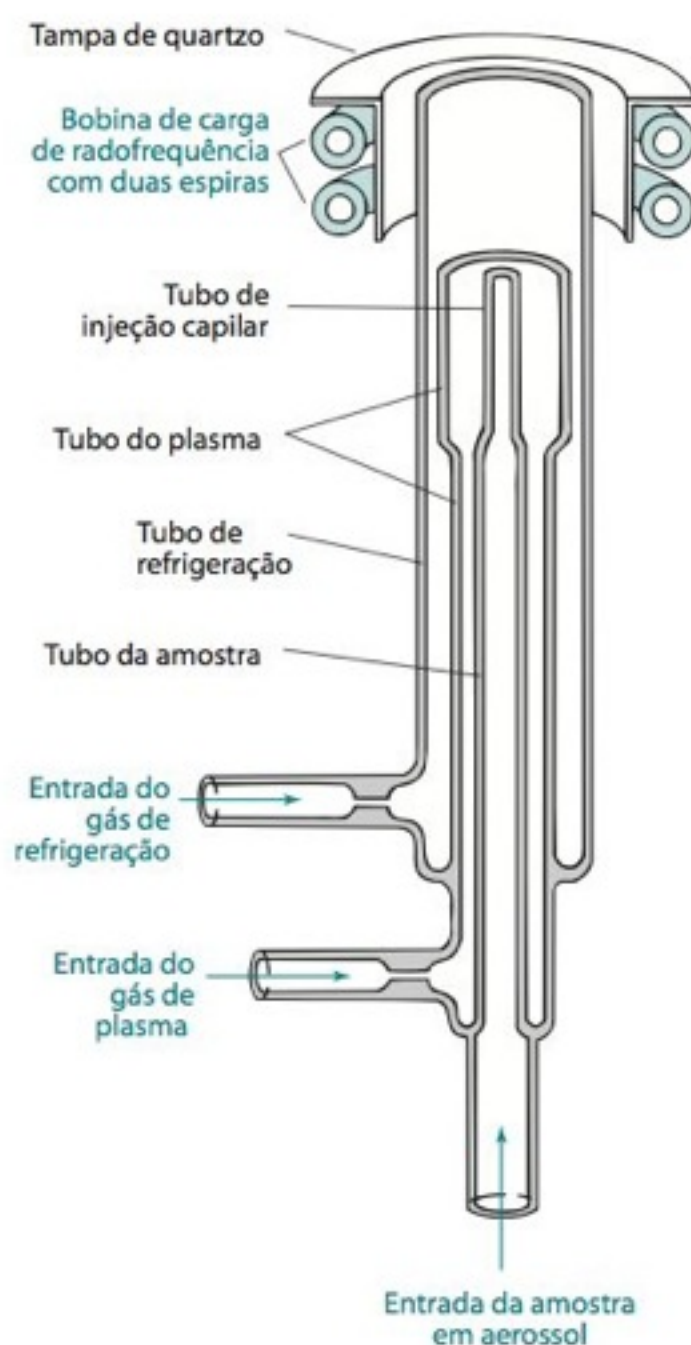


FIGURA 20-12 O queimador de um plasma acoplado indutivamente. [De R. N. Savage e G. M. Hieftje, "Miniature Inductively Coupled Plasma Source for Atomic Emission Spectrometry", *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 408.]

de vários elementos, descrita na Seção 20-4, é rotina na espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente, que substituiu a absorção atômica em chama. Um instrumento a plasma é mais caro para compra e operação do que um instrumento de chama.

A vista transversal de um forno de plasma acoplado indutivamente, na Figura 20-12, mostra uma bobina de radiofrequência com duas espiras de 27 ou 41 MHz ao redor da abertura superior da aparelhagem de quartzo. Gás Ar de alta pureza é alimentado pela entrada de gás de plasma. Após uma faísca, obtida a partir de uma bobina de Tesla, o gás Ar se ioniza e os elétrons livres são acelerados pelo campo de radiofrequência, induzido pela bobina de carga. Os elétrons acelerados colidem com átomos e transferem sua energia para todo o gás. Os elétrons absorvem energia suficiente da bobina para manter a temperatura no plasma entre 6 000 e 10 000 K. O queimador (a tocha) de quartzo é protegido contra superaquecimento pelo gás de refrigeração, que também é o argônio.

A concentração de analito, necessária para obtermos um sinal adequado, pode ser reduzida em uma ordem de grandeza utilizando-se um *nebulizador ultrassônico* (Figura 20-13), onde a amostra em solução é direcionada para um cristal *piezoelétrico* oscilando em 1 MHz. A vibração do cristal dá origem a um aerossol fino que é transportado pelo fluxo de Ar através de um tubo aquecido, onde ocorre a evaporação do solvente. O fluxo passa então por uma região refrigerada, onde o solvente condensa e é removido. A seguir, o fluxo entra em uma câmara, mantida a 160°C, contendo uma membrana microporosa de politetrafluoroetileno. O vapor do solvente remanescente difunde-se através da membrana e é removido por passagem de um fluxo de argônio. O analito atinge a chama do plasma sob a forma de um aerossol constituído por partículas sólidas e secas. A energia do plasma não é necessária para evaporar o solvente, portanto, mais energia está disponível para o processo de atomização. Além disso, neste caso, uma fração maior da amostra alcança o plasma do que com um nebulizador convencional.

A sensibilidade de um instrumento que use um plasma acoplado indutivamente pode ser aumentada de 3 a 10 vezes observando-se a emissão ao longo de todo comprimento do plasma (vista axial), em vez de uma observação feita ao longo do diâmetro do plasma. Um acréscimo adicional de sensibilidade é obtido detectando-se os íons com um espectrômetro de massas, como descrito na Seção 20-6, em vez das medidas feitas pela emissão óptica (Tabela 20-2).

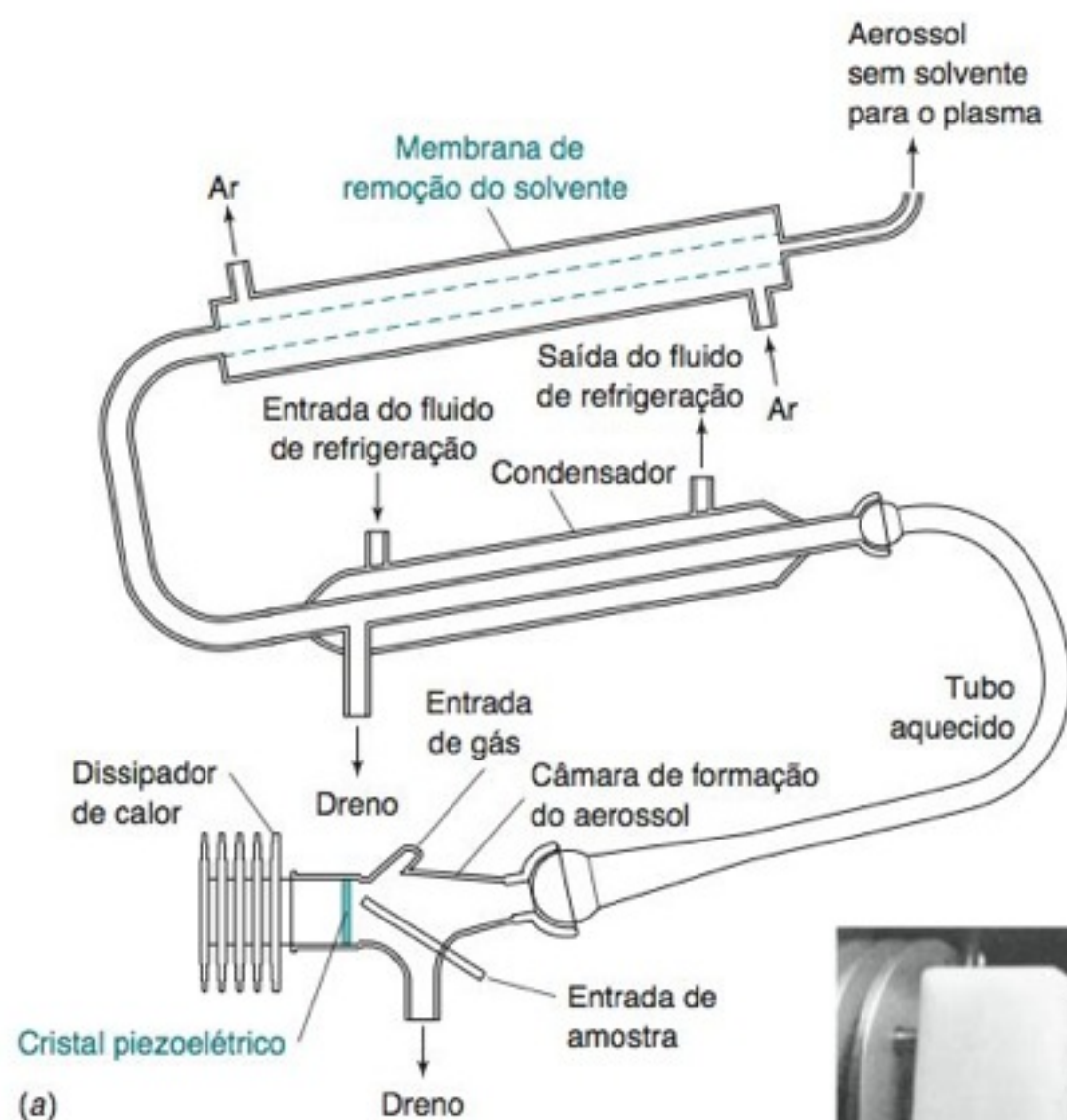


FIGURA 20-13 (a) Nebulizador ultrassônico, que diminui o limite de detecção para a maioria dos elementos em uma ordem de grandeza. (b) Névoa criada quando a amostra é borrifada sobre a superfície do cristal vibrando. [Cortesia de Cetac Technologies, Omaha, NB.]

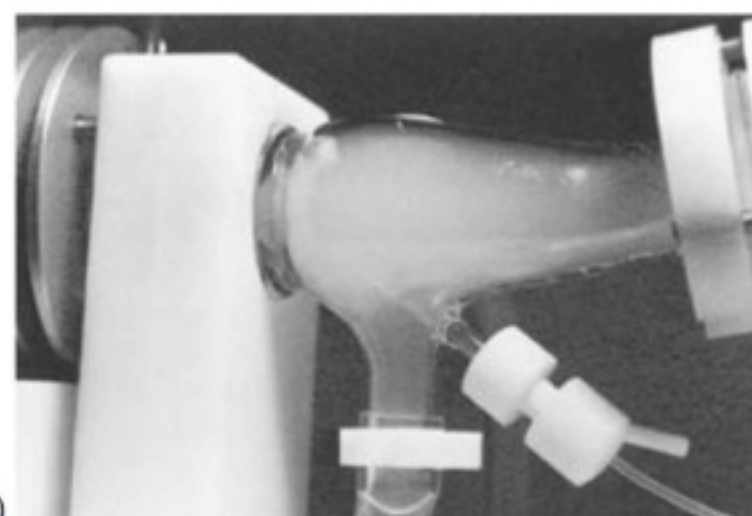


TABELA 20-2 Comparação dos limites de detecção para o íon Ni⁺ em 231 nm

Técnica ^a	Limites de detecção para diferentes instrumentos (ng/g)
ICP/emissão atômica (nebulizador pneumático)	3–50
ICP/emissão atômica (nebulizador ultrassônico)	0,3–50
Forno de grafita/absorção atômica	0,02–0,06
ICP/espectrometria de massa	0,001–0,2

a. ICP = sigla inglesa para plasma acoplado indutivamente.

FONTE: J. M. Mermet e E. Poussel, "ICP Emission Spectrometers: Analytical Figures of Merit", *Appl. Spectrosc.* **1995**, 49, 12A.

20-3 Como a Temperatura Afeta a Espectroscopia Atômica

A temperatura determina o grau com que uma amostra se decompõe em átomos e a probabilidade de um determinado átomo (ou da fração de átomos) estar no estado fundamental, excitado, ou ionizado. Cada um desses efeitos influencia a intensidade do sinal observado.

A Distribuição de Boltzmann

Consideremos um átomo com níveis de energia E_0 e E^* separados pela diferença de energia ΔE (Figura 20-14). Um átomo (ou uma molécula) pode ter mais de um estado disponível em um determinado nível de energia. A Figura 20-14 mostra três estados em E^* e dois em E_0 . O número de estados em cada nível de energia é denominado *degeneração*. Chamamos as degenerações de g_0 e g^* .

A **distribuição de Boltzmann** exprime as populações relativas de estados diferentes em equilíbrio térmico. Se existe o equilíbrio (o que não é verdadeiro no cone azul de uma chama, mas provavelmente é verdadeiro na região acima deste), a população relativa (N^*/N_0) de dois estados quaisquer é

$$\text{Distribuição de Boltzmann:} \quad \frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\Delta E/kT} \quad (20-2)$$

em que T é a temperatura (K) e k é a constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K).

O Efeito da Temperatura na População do Estado Excitado

O estado excitado de mais baixa energia de um átomo de sódio se situa $3,371 \times 10^{-19}$ J/átomo acima do estado fundamental. A degeneração do estado excitado é 2, enquanto a do estado fundamental é 1. A fração de átomos de sódio no estado excitado em uma chama de ar-acetileno, a 2 600 K, é, a partir da Equação 20-2,

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{2}{1}\right) e^{-(3,371 \times 10^{-19} \text{ J})/[(1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K})(2\,600 \text{ K})]} = 1,67 \times 10^{-4}$$

Isto é, pouco menos que 0,02% dos átomos estão no estado excitado.

Se a temperatura fosse de 2 610 K, a fração de átomos no estado excitado seria

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{2}{1}\right) e^{-(3,371 \times 10^{-19} \text{ J})/[(1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K})(2\,610 \text{ K})]} = 1,74 \times 10^{-4}$$

A fração de átomos no estado excitado ainda é menor que 0,02%, porém esta fração foi aumentada por $100(1,74 - 1,67)/1,67 = 4\%$.

O Efeito da Temperatura na Absorção e na Emissão

Vimos que, a 2 600 K, mais de 99,98% dos átomos de sódio estão no estado fundamental. A *variação da temperatura em 10 K praticamente não afeta a população do estado fundamental e não modifica, visivelmente, o sinal em um experimento de absorção atômica.*

Como a intensidade de emissão seria afetada por um aumento de 10 K na temperatura? Na Figura 20-14, vemos que a absorção surge a partir dos átomos no estado fundamental,

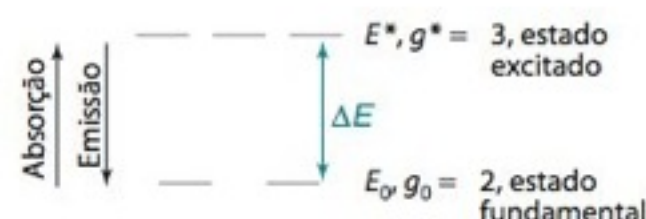


FIGURA 20-14 Dois níveis de energia com degenerescências diferentes. Os átomos no estado fundamental podem absorver luz ao serem promovidos ao estado excitado. Os átomos no estado excitado podem emitir luz para retornar ao estado fundamental.

A distribuição de Boltzmann se aplica a um sistema que esteja em equilíbrio térmico.

Neste exemplo, um aumento de 10 K leva a uma variação de 4% na população do estado excitado.

A absorção atômica não é tão sensível à temperatura quanto a emissão atômica, que apresenta uma sensibilidade exponencial em relação à temperatura.

mas a emissão ocorre a partir dos átomos no estado excitado. A intensidade de emissão é proporcional à população do estado excitado. *Como a população do estado excitado muda de 4% quando a temperatura aumenta 10 K, a intensidade de emissão aumenta em 4%.* É crítico na espectroscopia de *emissão* atômica que a chama seja muito estável, ou a intensidade de emissão sofrerá variações significativas. Na espectroscopia de *absorção* atômica, a variação de temperatura da chama é um fator importante, mas não é tão crítico.

Praticamente todas as medidas de emissão atômica são executadas em um plasma acoplado indutivamente, cuja temperatura é mais estável que a de uma chama. O plasma é normalmente usado para a emissão, e não para a absorção, pois ele é tão quente que existe uma população significativa de átomos e íons no estado excitado. A Tabela 20-3 compara as populações dos estados excitados de uma chama a 2 500 K e de um plasma a 6 000 K. Embora a fração de átomos excitados seja pequena, cada átomo emite muitos fótons por segundo, pois ele é rapidamente promovido de volta ao estado excitado pelas colisões.

TABELA 20-3 Efeito da diferença de energia e temperatura na ocupação de estados excitados

Diferença do comprimento de onda entre estados (nm)	Diferença de energia entre estados (J/átomo)	Fração de estados excitados (N^*/N_0) ^a	
		2 500 K	6 000 K
250	$7,95 \times 10^{-19}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$6,8 \times 10^{-5}$
500	$3,97 \times 10^{-19}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$8,3 \times 10^{-3}$
750	$2,65 \times 10^{-19}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-2}$

a. Obtido da equação $N^*/N_0 = (g^*/g_0)e^{-\Delta E/kT}$, onde $g^* = g_0 = 1$.

Os níveis de energia dos átomos dos halogênios (F, Cl, Br, I) são tão elevados que emitem radiação ultravioleta abaixo de 200 nm. Essa região do espectro é chamada de *ultravioleta de vácuo*, pois a radiação abaixo de 200 nm é absorvida pelo O₂, de modo que os espectrômetros que trabalham no ultravioleta distante (com comprimentos de onda inferiores a 200 nm) costumam ser evacuados para minimizar a absorção causada pelo O₂. Alguns espectrômetros de emissão por plasma são, atualmente, purgados com N₂ de modo a excluir o ar, fazendo com que a região de 130 a 200 nm seja acessível a medidas. Com esse cuidado, pode-se analisar Cl, Br, I, P e S.¹⁷ Em uma outra aplicação, o nitrogênio em fertilizantes é determinado juntamente com os outros principais elementos presentes no fertilizante. A tocha é concebida para ser purgada com argônio para excluir o N₂ do ar. As amostras são purgadas com He para remover o ar dissolvido. As emissões devidas ao nitrogênio são observadas próximo a 174 nm.

20-4 Instrumentação

Os requisitos fundamentais para um experimento de absorção atômica são mostrados na Figura 20-2. As principais diferenças entre a espectroscopia atômica e a espectroscopia molecular comum residem na fonte de luz (ou falta de uma fonte de luz na espectroscopia atômica de emissão), no recipiente da amostra (chama, forno ou plasma) e na necessidade de se subtrair a emissão de fundo do sinal observado.

Largura das Linhas¹⁸

A largura de linha da fonte deve ser menor que a largura de linha do vapor atômico para que a lei de Beer seja obedecida. Os termos “largura de linha” e “largura de banda” são praticamente sinônimos, mas as “linhas” são mais estreitas que as “bandas”.

A lei de Beer requer que a largura de linha da fonte de radiação deva ser substancialmente menor que a largura de linha da absorção pela amostra. Se este não for o caso, a absorbância medida não será proporcional à concentração da amostra. As linhas de absorção atômica são muito finas, com uma largura inerente de somente $\sim 10^{-4}$ nm.

A largura de linha se deve a um efeito da mecânica quântica conhecido como **princípio da incerteza de Heisenberg**, segundo o qual, quanto menor a vida média do estado excitado, maior será a incerteza em sua energia:

ΔE , na Equação 20-2, é a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado. δE , na Equação 20-3, é a incerteza em ΔE . δE é uma pequena fração de ΔE .

Princípio da incerteza de Heisenberg:

$$\delta E \delta t \geq \frac{h}{4\pi}$$

(20-3)

em que δE é a incerteza na diferença de energia entre os estados fundamental e excitado, δt é o tempo de vida do estado excitado antes de decair para o estado fundamental e h é a constante de Planck. A Equação 20-3 diz que a incerteza na diferença de energia entre os

dois estados multiplicada pelo tempo de vida do estado excitado é pelo menos tão grande quanto $h/4\pi$. Se δt diminui, então δE aumenta. O tempo de vida de um estado excitado de um átomo gasoso isolado é $\sim 10^{-9}$ s. Portanto, a incerteza em sua energia é

$$\delta E \geq \frac{h}{4\pi\delta t} = \frac{6,6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{4\pi(10^{-9} \text{ s})} \approx 10^{-25} \text{ J}$$

Suponha que a diferença de energia (ΔE) entre os estados excitado e fundamental de um átomo corresponde à luz visível com um comprimento de onda de $\lambda = 500$ nm. Essa diferença de energia é $\Delta E = hc/\lambda = 4,0 \times 10^{-19}$ J (Equação 17-3, onde c é a velocidade da luz). A incerteza relativa na diferença de energia é $\delta E/\Delta E = (10^{-25} \text{ J})/(4,0 \times 10^{-19} \text{ J}) \approx 2 \times 10^{-7}$. A incerteza relativa no comprimento de onda ($\delta\lambda/\lambda$) é igual à incerteza relativa na energia:

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{\delta E}{\Delta E} \approx 2 \times 10^{-7} \Rightarrow \delta\lambda \approx (2 \times 10^{-7})(500 \text{ nm}) = 10^{-4} \text{ nm} \quad (20-4)$$

A largura de linha inerente de um sinal de absorção ou de emissão atômica é $\sim 10^{-4}$ nm, devido ao tempo de vida pequeno do estado excitado.

Dois mecanismos alargam as linhas de 10^{-3} a 10^{-2} nm na espectroscopia atômica. Um deles é o **efeito Doppler**. Um átomo, se movendo na direção da fonte de radiação, sente a onda eletromagnética com uma frequência maior do que um átomo que esteja se afastando da fonte (Figura 20-15). Dessa maneira, um átomo se movendo na direção da fonte “enxerga” a luz com uma frequência maior do que aquele que se afasta da fonte. Em relação ao referencial do laboratório, um átomo que se mova em direção à fonte absorve luz com frequência menor que um átomo que está se afastando. A largura de linha, $\delta\lambda$, devida ao efeito Doppler é dada por

$$\text{Largura de linha Doppler:} \quad \delta\lambda \approx \lambda(7 \times 10^{-7}) \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (20-5)$$

em que T é a temperatura (K) e M é a massa do átomo em unidades de massa atômica. Para uma linha de emissão do Fe ($M = 56$ unidades de massa atômica), próxima a $\lambda = 300$ nm, a 2 500 K, na Figura 20-3, a largura de linha Doppler é $(300 \text{ nm})(7 \times 10^{-7})\sqrt{2\,500/56} = 0,001\,4$ nm, que é uma ordem de grandeza maior do que a largura de linha normal.

A largura de linha também é afetada pelo **alargamento devido à pressão**, que se origina das colisões entre os átomos. As colisões diminuem o tempo de vida do estado excitado. A incerteza na frequência das linhas de absorção e emissão atômica tem um valor numérico praticamente igual à frequência das colisões entre os átomos, e é proporcional à pressão. O efeito Doppler e o alargamento devido à pressão são semelhantes em módulo e causam, na espectroscopia atômica, larguras de linhas de 10^{-3} a 10^{-2} nm.

Lâmpadas de Catodo Oco

Os monocromadores geralmente não conseguem isolar linhas mais estreitas que 10^{-3} a 10^{-2} nm. Para produzirmos linhas estreitas com frequência correta, usamos uma **lâmpada de catodo oco** contendo um vapor do mesmo elemento que está sendo analisado.

Uma lâmpada de catodo oco, como a da Figura 20-16, contém os gases Ne ou Ar, em uma pressão de ~ 130 -700 Pa (1-5 Torr). O catodo é feito do elemento cujas linhas de emissão são desejadas. Quando ~ 500 V são aplicados entre o anodo e o catodo, o gás presente na lâmpada é ionizado e os íons positivos são acelerados na direção do catodo. Depois da ionização, a lâmpada é mantida a corrente constante de 2-30 mA por meio de uma voltagem mais baixa. Os cátions atingem o catodo com energia suficiente para “expelir” átomos metálicos do catodo para a fase gasosa. Os átomos na fase gasosa são excitados por meio de colisões com elétrons de alta energia e então emitem fótons. Essa radiação

$\delta\lambda$ é a largura de uma linha de absorção ou de emissão medida a meia altura do pico.

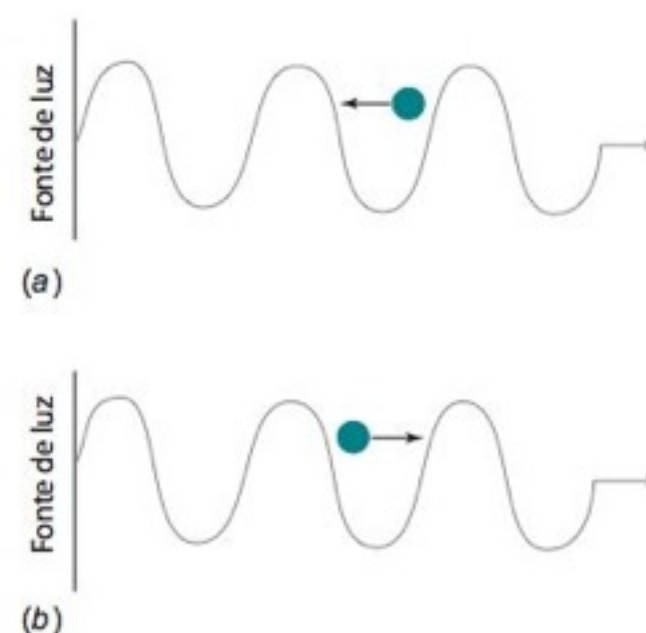


FIGURA 20-15 O efeito Doppler. Uma molécula se movendo (a) na direção da fonte de radiação “sente” o campo eletromagnético oscilar mais vezes do que uma que se move (b) para longe da fonte.

Os efeitos Doppler e de pressão alargam as linhas de absorção e emissão atômicas de duas ordens de grandeza em relação às suas larguras inerentes.

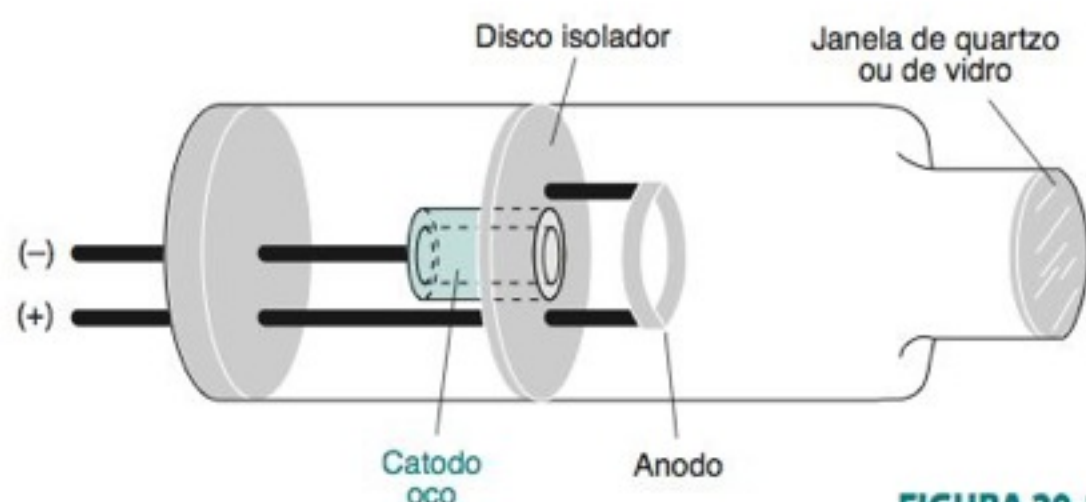


FIGURA 20-16 Uma lâmpada de catodo oco.

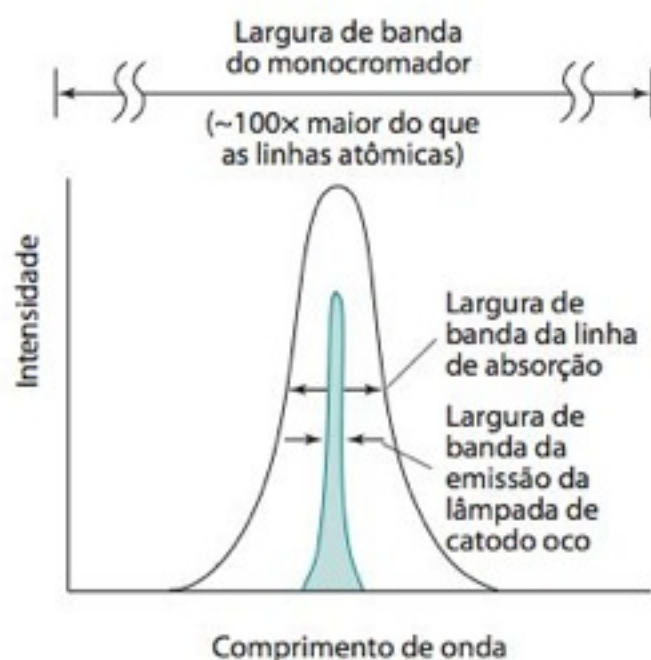


FIGURA 20-17 Larguras de banda relativas, correspondentes à emissão de um catodo oco, à absorção atômica e a um monocromador. As larguras de linha são medidas à meia altura do sinal. A largura de linha do catodo oco é relativamente fina, pois a temperatura do gás dentro da lâmpada é inferior à temperatura da chama (de modo que há um alargamento Doppler de linha menor) e a pressão na lâmpada é menor que a pressão na chama (de modo que o alargamento por pressão é menor).

Capacidade do detector CID:

- Os pixels são considerados individualmente
- O preenchimento do pixel pode ser rapidamente lido, reiniciado e lido novamente
- O pixel preenchido não ofusca pixels vizinhos

A radiação de fundo surge da absorção, da emissão ou do espalhamento de qualquer coisa presente na amostra além do analito (a matriz), bem como da absorção, da emissão ou do espalhamento devido à chama, ao plasma ou ao forno.

atômica tem a mesma frequência que a absorvida pelos átomos do analito em uma chama ou em um forno. Os átomos na lâmpada estão mais frios que os átomos em uma chama, de modo que a emissão da lâmpada é suficientemente mais estreita que a largura de linha dos átomos na chama para se comportar como praticamente “monocromática” (Figura 20-17). O propósito de um monocromador na espectroscopia atômica é selecionar uma linha emitida pela lâmpada de catodo oco e rejeitar, tanto quanto possível, as emissões provenientes do forno ou da chama. Uma lâmpada diferente é normalmente necessária para cada elemento a ser determinado, embora algumas lâmpadas sejam feitas com mais de um elemento no catodo.

Detecção Simultânea de Elementos em um Plasma Acoplado Indutivamente

Um espectrômetro de emissão, com plasma acoplado indutivamente, não necessita de lâmpadas e permite a determinação simultânea de até 70 elementos. As Pranchas 24 e 25 do Encarte em Cores apresentam dois instrumentos diferentes para a análise de multielementos. Na Prancha 24, a radiação atômica emitida passa por um policromador e é decomposta nos comprimentos de onda que a constituem por meio da rede de difração vista embaixo. Um detector fotomultiplicador (Figura 19-14) deve estar posicionado corretamente para cada elemento a ser analisado.

Na Prancha 25, a radiação atômica emitida que entra em cima à direita é refletida por um espelho colimador (que produz raios de luz paralelos), dispersada por um prisma no plano vertical e, então, dispersada no plano horizontal por meio de uma rede de difração. A radiação dispersada atinge um *dispositivo por injeção de carga* (sigla inglesa CID), que é um detector semelhante ao dispositivo de carga acoplada (CCD) da Figura 19-17. Na parte superior esquerda da Prancha 25, vemos um diagrama esquemático mostrando como os diferentes comprimentos de onda se distribuem sobre os 262 000 elementos de imagem (pixels) de um detector CID. No caso de um detector CCD, cada pixel tem que ser lido sequencialmente em uma ordem linha por linha. Cada pixel de um detector CID pode ser lido individualmente a qualquer momento. A leitura seletiva dos pixels mais relevantes evita a perda de tempo na leitura de pixels que não interessam. Um pixel pode ser monitorado e lido antes de ficar completo. A carga no pixel é então neutralizada para que o pixel retorne a zero. O pixel pode, assim, acumular mais carga e ser lido diversas vezes, enquanto outros pixels acumulam carga em um ritmo mais lento. Esse processo aumenta a faixa dinâmica do detector por permitir que sinais fortes sejam medidos em alguns pixels enquanto sinais fracos são medidos em outros pixels. Outra vantagem do detector CID, em relação ao CCD, é que sinais fortes em um pixel são menos propensos em sensibilizarem pixels vizinhos (um processo chamado, nos sensores CCD, de *ofuscamento*). Consequentemente, os detectores CID podem medir a emissão de sinais fracos adjacentes a sinais fortes. A Figura 20-18 mostra um espectro verdadeiro conforme ele é visto por um detector CID.

O espectrômetro da Prancha 25 do Encarte em Cores é purgado com N_2 ou Ar de modo a excluir o O_2 , o que permite que comprimentos de onda na faixa de 100-200 nm sejam observados. Esta região espectral permite uma detecção mais sensível de alguns elementos que são normalmente detectados em comprimentos de onda maiores, e permite que halogênios, P, S e N sejam determinados (com limite inferior de detecção da ordem de dezenas de partes por milhão). Esses elementos não metálicos não podem ser observados em comprimentos de onda superiores a 200 nm. O espectrômetro da Prancha 24 do Encarte em Cores que usa um fotomultiplicador como detector, é mais complexo e mais caro que o espectrômetro da Prancha 25, que tem um detector CID. Entretanto, ele fornece limites menores de detecção, pois um tubo fotomultiplicador é um detector mais sensível que um CID.

Correção da Radiação de Fundo

A espectroscopia atômica incorpora a **correção para radiação de fundo**, o que permite distinguir o sinal do analito do sinal da absorção, da emissão e do espalhamento óptico da matriz da amostra, da chama, do plasma ou de um forno de grafita. A Figura 20-19 mostra o espectro de absorção de uma amostra analisada em um forno de grafita. Os sinais atômicos finos, com uma absorbância máxima em torno de 1,0, encontram-se superpostos a uma radiação de fundo com banda larga e uma absorbância de 0,3. Se não subtrairmos a absorbância de fundo, teremos erros significativos. A correção para radiação de fundo é crítica para fornos de grafita, que tendem a conter fumaça residual proveniente da etapa de queima. O espalhamento óptico causado pela fumaça deve ser, de alguma maneira, distinguido da absorção óptica pelo analito.

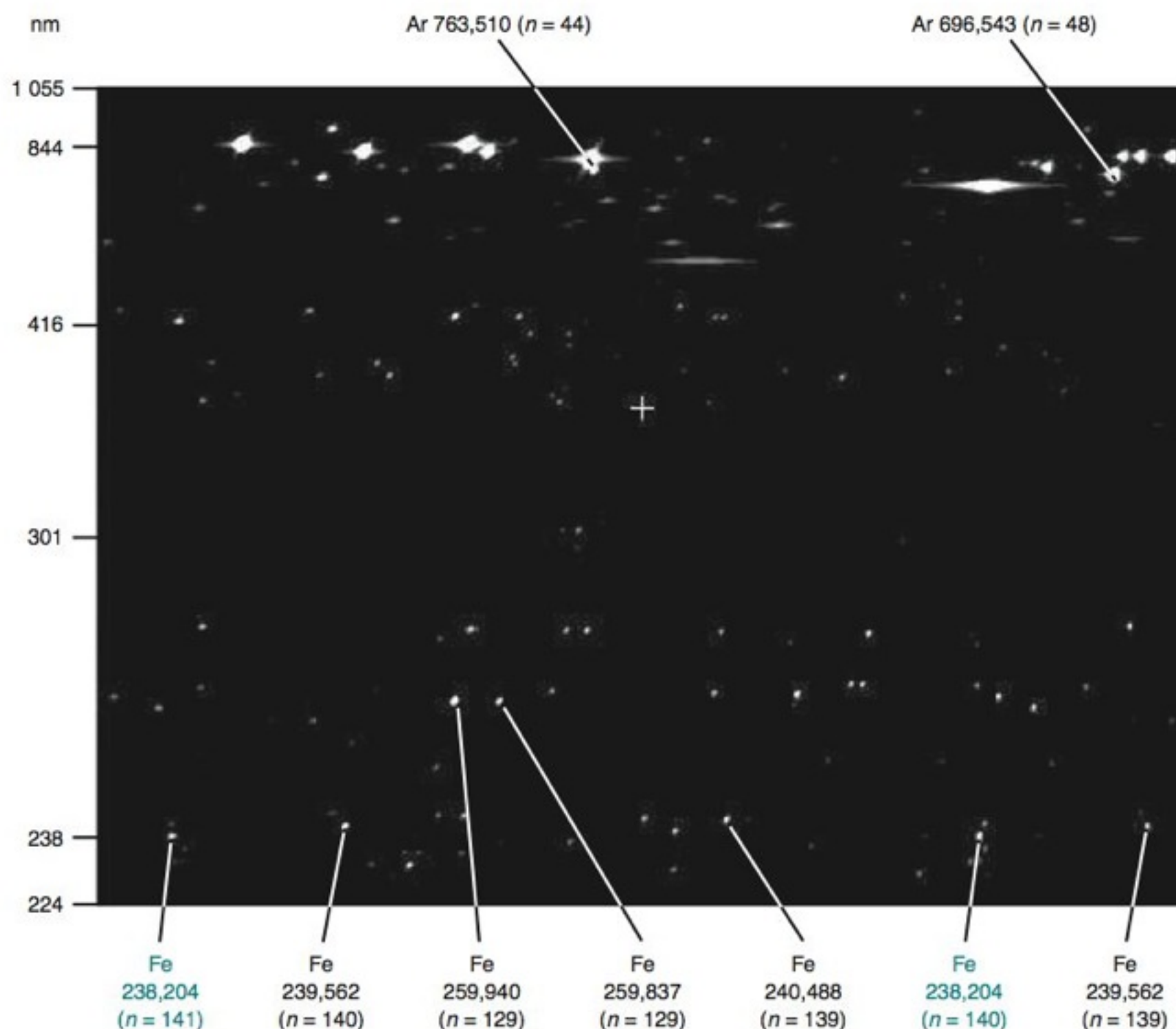


FIGURA 20-18 “Imagem da constelação” da emissão de plasma acoplado indutivamente, visto pelo detector por injeção de carga, a partir de uma amostra contendo 200 µg de Fe/mL. Praticamente todos os picos são provenientes do Fe. A linha horizontal de “galáxias” desfocadas na parte superior da imagem corresponde às emissões do plasma de argônio. Um prisma distribui comprimentos de onda de 200-400 nm sobre a maior parte do detector. Emissões em comprimentos de onda > 400 nm estão agrupadas na parte superior da figura. Uma rede de difração fornece alta resolução na direção horizontal. Os picos selecionados estão assinalados com o valor do comprimento de onda (em nanômetros) e da ordem de difração (n na Equação 19-1) entre parênteses. Os dois picos de Fe, assinalados em destaque, embaixo, um à esquerda e o outro à direita, correspondem ao mesmo comprimento de onda (238,204 nm), mas foram difratados pela rede em ordens diferentes. [Cortesia de M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

A Figura 20-20 mostra como a radiação de fundo é subtraída em um espectro de emissão coletado por um dispositivo de injeção de carga, que funciona como detector. A figura mostra 15 pixels em uma linha na superfície do detector, cuja posição encontra-se centrada em uma região correspondente a um determinado pico analítico. (O espectro teve sua forma suavizada por meio de um algoritmo de computação, pois a representação direta da leitura da informação contida em cada pixel se assemelharia a um gráfico de barras.) Os pixels 7 e 8 foram selecionados para representar o pico. Os pixels 1 e 2 representam a linha-base à esquerda e os pixels 14 e 15 a linha-base à direita. A linha-base média é a mé-

Métodos de correção da radiação de fundo:

- pixels adjacentes em um sensor CID
- interrupção de feixe
- lâmpada de D_2
- Zeeman

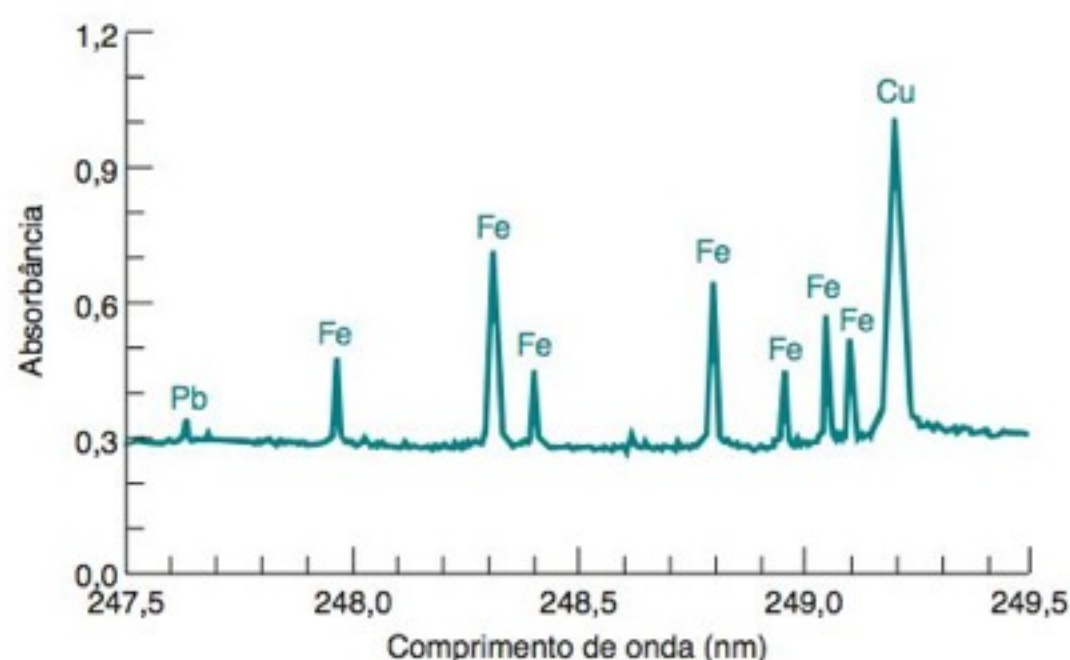


FIGURA 20-19 Espectro de absorção de bronze dissolvido em HNO_3 em um forno de grafita. [De B. T. Jones, B. W. Smith e J. D. Winefordner, “Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry in a Graphite Furnace with Photodiode Array Detection”, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1670.]

FIGURA 20-20 Dados obtidos a partir de um detector que usa um dispositivo por injeção de carga, ilustrando a correção de linha-base em espectrometria de emissão por plasma. O valor médio das intensidades dos pixels em cada lado de um pico é subtraído do valor médio dos pixels sob o pico. [Cortesia de M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

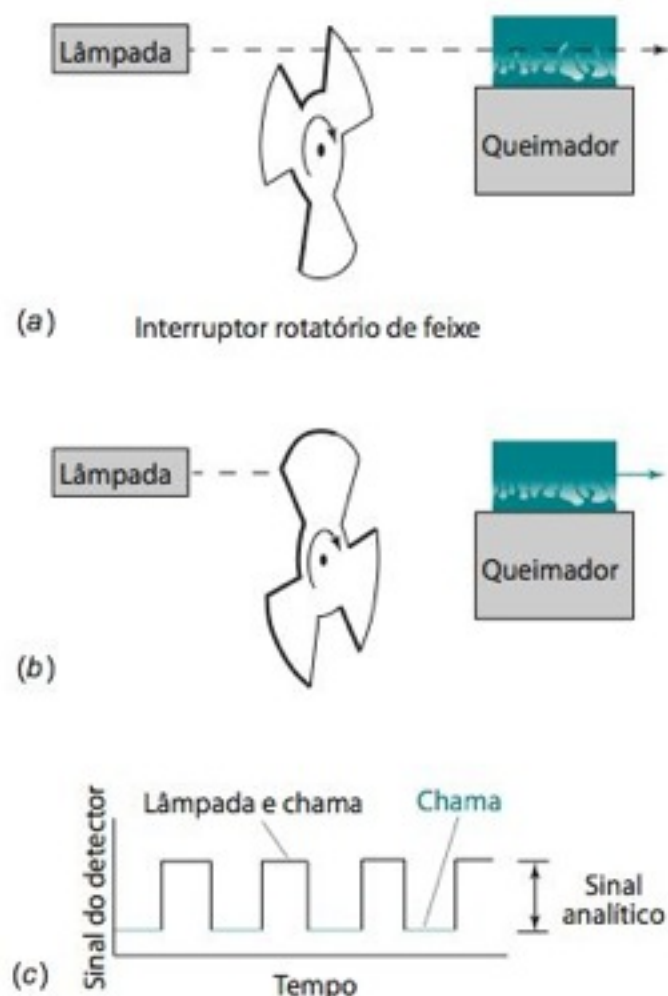
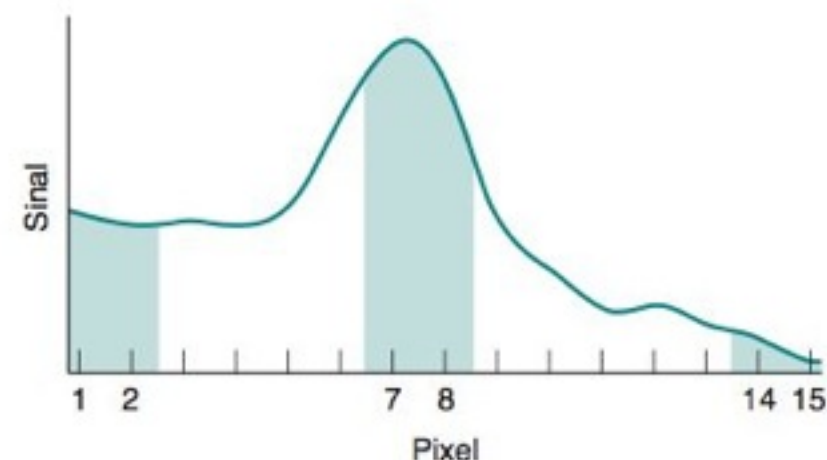


FIGURA 20-21 Funcionamento de um interruptor de feixe para a subtração do sinal devido à radiação de fundo da chama. (a) A emissão da lâmpada e a da chama atingem, simultaneamente, o detector. (b) Somente a emissão da chama atinge o detector. (c) Sinal resultante com forma de onda quadrada.

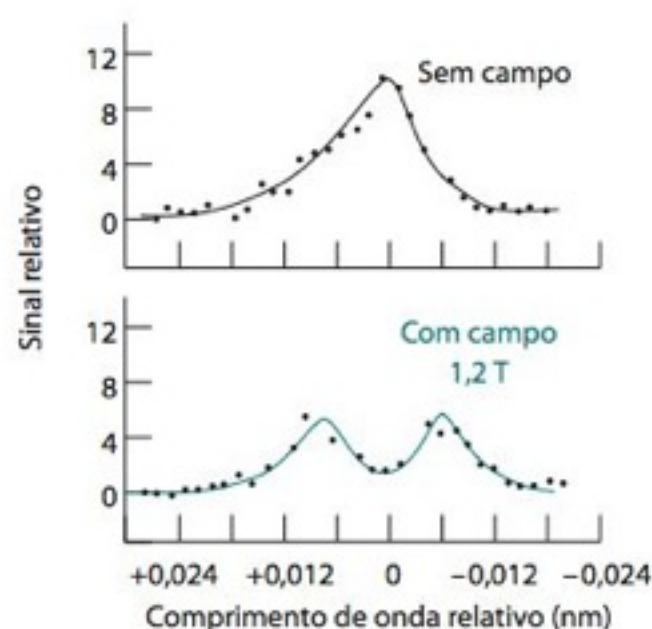


FIGURA 20-22 Efeito Zeeman na fluorescência do Co em um forno de grafita com excitação em 301 nm e detecção em 341 nm. A intensidade do campo magnético para o espectro visto na parte de baixo da figura é de 1,2 tesla. [De J. P. Dougherty, F. R. Preli, Jr., J. T. McCaffrey, M. D. Seltzer e R. G. Michel, "Instrumentation for Zeeman Electrothermal Atomizer Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry", *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1112.]

dia aritmética das intensidades dos pixels 1, 2, 14 e 15. A amplitude média do pico é a média aritmética das intensidades dos pixels 7 e 8. A altura corrigida do pico é a amplitude média do pico menos a amplitude da linha-base média.

Na absorção atômica, é utilizada a *interrupção de feixe luminoso* ou a *modulação* da corrente que alimenta a lâmpada de catodo oco (pulsando-a na forma ligada-desligada) para distinguir o sinal da chama do sinal proveniente da linha espectral atômica que desejamos analisar no mesmo comprimento de onda. A Figura 20-21 mostra a luz proveniente da lâmpada sendo periodicamente bloqueada por um interruptor rotatório de feixe luminoso. O sinal que atinge o detector, enquanto o feixe da lâmpada está bloqueado, é proveniente da emissão da chama. O sinal que atinge o detector, quando o feixe não está bloqueado, é proveniente da soma dos sinais correspondentes à lâmpada e à chama. A diferença entre esses dois sinais é o sinal analítico desejado.

A interrupção do feixe consegue compensar a emissão da chama, mas não o espalhamento luminoso. A maioria dos espectrômetros fornece meios adicionais para a correção do espalhamento e da absorção proveniente da radiação de fundo com banda larga. Os meios mais comuns empregam uma lâmpada de deutério e a correção de Zeeman.

Para a *correção de radiação de fundo com lâmpada de deutério*, a emissão com banda larga de uma lâmpada de D_2 (Figura 19-4) e a emissão da lâmpada de catodo oco passam, alternadamente, pela chama. A largura de banda do monocromador é tão grande que apenas uma fração desprezível de radiação de D_2 é absorvida na região de absorção atômica do analito. A luz da lâmpada de catodo oco é absorvida pelo analito e é absorvida e espalhada pela radiação de fundo. A luz da lâmpada de D_2 é absorvida e espalhada somente pela radiação de fundo. A diferença entre a absorbância medida com a lâmpada de catodo oco e a absorbância medida com a lâmpada de D_2 é a absorbância devida ao analito.

Uma excelente, mas onerosa, técnica de correção da radiação de fundo para fornos de grafita para vários elementos se baseia no *efeito Zeeman* (pronuncia-se zímã). Quando um campo magnético é aplicado, paralelamente ao trajeto da luz através de um forno, a linha de absorção (ou emissão) dos átomos do analito é dividida em três componentes. Dois desses componentes estão deslocados para comprimentos de onda ligeiramente maior e ligeiramente menor (Figura 20-22), e o terceiro componente não sofre deslocamento. O componente que não sofreu deslocamento não tem a polarização eletromagnética correta para absorver a luz que se desloca paralelamente ao campo magnético, sendo, portanto, "invisível".

Para o uso do efeito Zeeman na correção da radiação de fundo, um campo magnético intenso é ligado e desligado alternadamente. A amostra e a radiação de fundo são observadas quando o campo está desligado, e apenas a radiação de fundo é observada quando o campo está ligado. A diferença entre os dois sinais é o sinal corrigido.

A vantagem da correção da radiação de fundo por efeito Zeeman é que ela opera apenas nos comprimentos de onda da amostra. Ao contrário, a correção de D_2 para a radiação de fundo é feita sobre uma larga faixa de comprimentos de onda. Qualquer radiação de fundo que tenha algum aspecto estruturado, ou alguma inclinação na intensidade, é promediada por esse processo, podendo ser interpretada como um sinal válido, levando a uma correção falsa do sinal no comprimento de onda da amostra. O algoritmo de correção para radiação de fundo em detectores CID, ilustrado na Figura 20-20, se assemelha à correção para radiação de fundo por D_2 , mas a faixa de comprimentos de onda na Figura 20-20 se restringe à vizinhança imediata do pico correspondente ao sinal do analito.

Limites de Detecção

Podemos definir **limite de detecção** como a concentração de um elemento que produz um sinal cuja intensidade é duas vezes maior que o nível de ruído, pico a pico, da linha-base (Figura 20-23). O nível de ruído da linha-base deve ser medido usando-se uma amostra em branco.¹⁹

A Figura 20-24 compara os limites de detecção em análises de chama, forno e plasma acoplado indutivamente, em instrumentos de um mesmo fabricante. O limite de detecção

para os fornos é normalmente duas ordens de grandeza menor do que o observado em uma chama. A razão para isso é que a amostra está confinada em um pequeno volume no forno por um tempo de permanência relativamente longo. Para os instrumentos mostrados na Figura 20-24, os limites de detecção do plasma acoplado indutivamente são intermediários entre os da chama e os do forno. Com nebulização ultrassônica e visualização axial do plasma, a sensibilidade do plasma acoplado indutivamente se aproxima à de um forno de grafita.

As soluções-padrão de elementos, disponíveis comercialmente, para uso em absorção atômica em chama não são necessariamente adequadas para análises feitas em plasma ou em forno. Esses dois últimos dispositivos, especialmente em amostras diluídas, necessitam de água e ácidos com padrão de pureza mais elevado. Para as análises mais sensíveis, as soluções são preparadas em um ambiente isento de poeira (um ambiente excepcionalmente limpo com suprimento de ar filtrado) para reduzir a contaminação da radiação de fundo, que será detectada por esses instrumentos.

Qualquer solução-padrão tem um prazo de validade determinado. Frascos plásticos de polietileno de alta densidade, contendo padrões para espectroscopia atômica, são embalados em bolsas de alumínio fechadas para retardar a evaporação. Em um estudo, a concentração de um padrão não estocado em uma bolsa de alumínio aumentou de 0,11% ao ano a 23°C, e 0,26% ao ano a 30°C porque a água evaporou do frasco fechado.²⁰ A evaporação de frascos fechados em bolsas de alumínio foi de 0,01% ao ano a 23°C e 0,08% ao ano a 30°C.

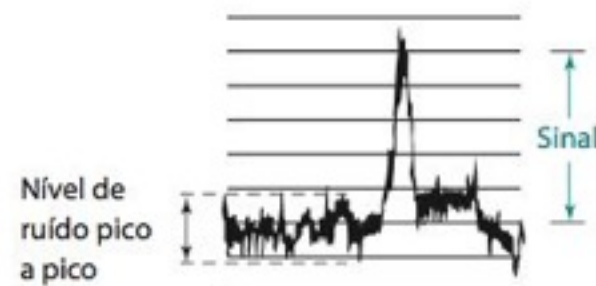


FIGURA 20-23 Medida do nível de ruído, pico a pico, e do nível do sinal. O sinal é medido a partir da sua base, no ponto médio da componente do ruído, ao longo da linha base que se encontra ligeiramente inclinada. A amostra que se observa na figura exibe uma razão sinal-ruído de 2,4.

Os padrões evaporam – mesmo de frascos fechados.

20-5 Interferência

Interferência é qualquer efeito que modifica o sinal enquanto a concentração do analito permanece constante. Ela pode ser eliminada pela remoção da fonte de interferência ou preparando-se padrões que apresentem a mesma interferência.

Tipos de Interferência

A **interferência espectral** refere-se à superposição do sinal do analito aos sinais devidos a outros elementos ou moléculas presentes na amostra, ou aos sinais provenientes da chama ou do forno. A interferência da chama pode ser subtraída utilizando-se as correções da radiação de fundo de D_2 ou Zeeman. Os melhores meios para trabalhar com a superposição entre as linhas de elementos diferentes em uma amostra é escolher um outro comprimento de onda para a análise. Os espectrômetros de alta resolução eliminam a interferência de outros elementos separando as linhas com um espaçamento próximo (Figura 20-25).

Tipos de interferência:

- **espectral:** sinais indesejados se sobrepõem ao sinal do analito
- **química:** reações químicas reduzem a concentração dos átomos do analito
- **ionização:** ionização de átomos do analito, reduzindo a concentração dos átomos neutros

		Limite de detecção (ng/g)															
		Emissão em plasma acoplado indutivamente															
		Absorção atômica em chama															
		Absorção atômica em forno de grafita															
		Plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massas															
Li	0,7	Be	0,07	Fe	0,7	B	1	C	10	N	—	O	—	F	—	Ne	—
2	0,1	1	0,02	5	0,02	500	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0002	0,0009	0,0002	0,0009	0,008	0,008	0,0008	0,0008	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	3	Mg	0,08	0,02	0,02	Al	2	Si	5	P	7	S	3	Cl	80	Ar	—
0,2	0,3	0,005	0,004	0,01	0,01	30	30	100	40 000	0,1	30	—	—	—	—	—	—
0,0002	0,0003	0,0002	0,0003	0,008	0,008	0,0002	0,0002	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0001	—	—	—	—	—	—
K	20	Ca	0,07	Sc	0,3	Ti	0,4	V	0,7	Cr	2	Mn	0,2	Fe	0,7	Co	1
3	0,5	40	70	50	3	2	2	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
0,1	0,01	—	0,5	0,2	0,003	0,003	0,0002	0,008	0,008	0,0002	0,0002	0,008	0,008	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
0,0002	0,0007	0,0002	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,008	0,008	0,0002	0,0002	0,008	0,008	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Rb	1	Sr	0,2	Y	0,6	Zr	2	Nb	5	Mo	3	Tc	10	Ru	10	Rh	20
7	0,5	200	1000	2000	20	2	2	4	10	4	10	4	60	4	4	4	4
0,003	0,0003	0,0003	0,0006	0,0008	0,002	0,001	0,003	0,001	0,003	0,001	0,003	0,001	0,001	0,003	0,003	0,003	0,003
0,0003	0,0003	0,0003	0,0006	0,0008	0,002	0,001	0,003	0,001	0,003	0,001	0,003	0,001	0,001	0,003	0,003	0,003	0,003
Cs	40 000	Ba	0,6	La	1	Hf	4	Ta	10	W	8	Re	3	Os	0,2	Ir	7
4	10	2000	2000	1000	1000	600	100	400	7	7	7	100	10	150	20	20	20
0,2	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0003	0,0003	0,0003	0,0008	0,0005	0,002	0,0007	0,002	0,0004	0,001	0,0009	0,0009	0,0009	0,0004	0,0006	0,0005	0,0005	0,0005
Ce	2	Pr	9	Nd	10	Pm	—	Sm	10	Eu	0,9	Gd	5	Tb	6	Dy	2
—	6000	1000	—	1000	—	—	—	1000	1000	20	20	2000	500	500	30	30	40
0,0003	0,0002	0,001	—	0,001	—	—	—	0,001	0,001	0,0004	0,001	0,001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Th	7	Pa	—	U	60	Np	—	Pu	—	Am	—	Cm	—	Bk	—	Cf	—
—	—	—	—	40 000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0003	—	—	—	0,0005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

— Necessita de chama de N_2O/C_2H_2 , sendo por isso mais bem analisado por plasma acoplado indutivamente

— Melhor analisado por emissão

FIGURA 20-24 Limites de detecção (ng/g = ppb) para chama, forno, plasma acoplado indutivamente (ICP) e plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massas (ICP-MS), em instrumentos da GBC Scientific Equipment, Austrália. Análises quantitativas exatas exigem o uso de concentrações de 10 a 100 vezes maiores que o limite de detecção. [Dados de chama, forno e ICP de R. J. Gill, *Am. Lab.*, November 1993, p. 24F. Dados de ICP-MS de T. T. Nham, *Am. Lab.*, August 1998, p. 17A. Os dados para Cl, Br e I foram obtidos da referência 17.]

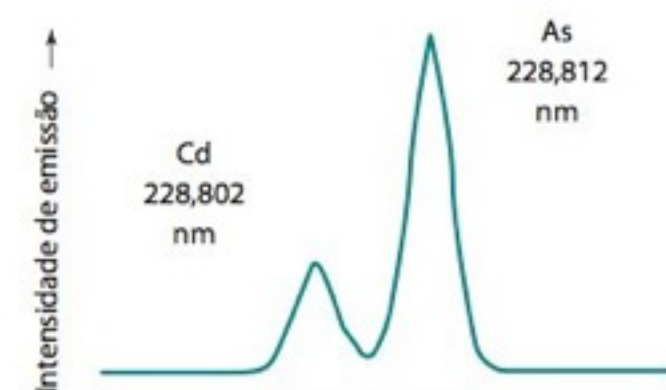


FIGURA 20-25 Na maioria dos espectrômetros, uma linha do Cd em 228,802 nm interfere com a linha do As em 228,812 nm. Com uma resolução suficientemente alta, dois picos são separados eliminando-se a interferência. O instrumento usado na obtenção do espectro desta figura tem um monocromador de Czerny-Turner de 1 m (Figura 19-6) com uma resolução de 0,005 nm de 160 a 320 nm e 0,010 nm de 320 a 800 nm. [Cortesia de Jobin Yvon Horiba Group, Longjumeau Cedex, France.]

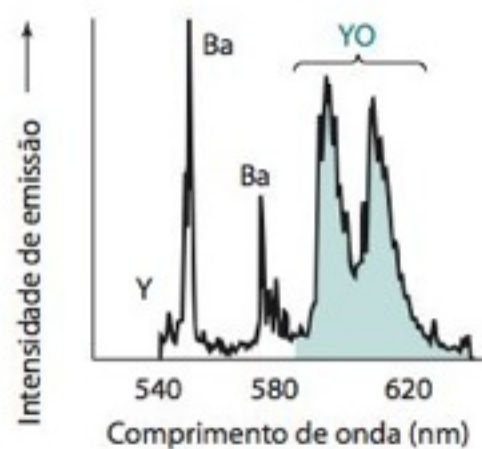


FIGURA 20-26 Emissão de um plasma produzido pela irradiação laser do supercondutor de alta temperatura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. O sólido é vaporizado pelo laser e os átomos e moléculas excitados, como a molécula de YO, emitem luz em comprimentos de onda característicos. [De W. A. Weimer, "Plasma Emission from Laser Ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ", *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 52, 2171.]

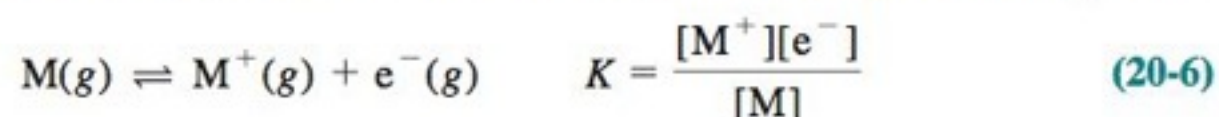
Um elemento como o nióbio (Nb) apresenta mais de 1 000 linhas de emissão discretas, de sorte que algumas dessas linhas se sobrepõem às de outros elementos — mesmo em instrumentos de alta resolução. O programa de computador de um instrumento comercial mede cada elemento em várias linhas espectrais diferentes.²¹ Ele converte cada intensidade em um valor de concentração, por meio de uma curva de calibração específica para cada linha. Se não houver interferência espectral, todas as linhas de um elemento fornecerão a mesma concentração. Os resultados que apresentam diferenças significativas em relação aos demais são atribuídos a interferências espectrais e por isso são descartados.

Os elementos que formam óxidos diatômicos muito estáveis não são completamente atomizados na temperatura da chama ou do forno. O espectro de uma molécula é mais complexo e as linhas muito mais largas do que de um átomo, pois as transições vibracionais e rotacionais encontram-se combinadas com as transições eletrônicas (Seção 17-6). As linhas largas produzem uma interferência espectral em vários comprimentos de onda. A Figura 20-26 nos mostra um exemplo de um plasma contendo átomos de Y e de Ba, bem como moléculas de YO. Podemos ver como as linhas de emissão molecular são bem mais largas que as linhas correspondentes à emissão atômica.

Quando impurezas-traço de tungstênio em pó são analisadas por absorção atômica em forno de grafita, utilizando-se amostragem direta de sólido (Figura 20-9), o WO_3 , proveniente da superfície do pó, sublima e preenche o forno com o seu vapor, criando interferências nas regiões do visível e do ultravioleta. A interferência é eliminada aquecendo-se o pó, em uma atmosfera de H_2 , a 1 000–1 200°C dentro do forno antes da atomização. O WO_3 é reduzido a tungstênio metálico e a interferência é eliminada.¹²

A **interferência química** é causada por qualquer constituinte da amostra que diminua a extensão de atomização do analito. Por exemplo, os íons SO_4^{2-} e SO_3^{2-} dificultam a atomização do Ca^{2+} , possivelmente pela formação de sais que não são voláteis. **Agentes de liberação** são produtos químicos que são adicionados a uma amostra para diminuir a interferência química. O EDTA e a 8-hidroxiquinolina protegem o Ca^{2+} dos efeitos de interferência dos íons SO_4^{2-} e PO_4^{3-} . O íon La^{3+} também pode ser usado como agente de liberação, aparentemente porque ele reage preferencialmente com o íon PO_4^{3-} liberando o Ca^{2+} . Uma chama rica em combustível reduz certas espécies oxidadas de analito, que poderiam, se presentes, dificultar o processo de atomização. Temperaturas de chama mais elevadas eliminam várias espécies de interferência química.

A **interferência de ionização** pode ser um problema na análise de metais alcalinos em temperaturas relativamente baixas e em análises de outros elementos em temperaturas mais elevadas. Para qualquer elemento, podemos escrever uma reação de ionização em fase gasosa:



Como os metais alcalinos possuem os menores potenciais de ionização, eles são os mais facilmente ionizáveis. Em 2 450 K e a uma pressão de 0,1 Pa, o sódio é 5% ionizado. Com seu potencial de ionização menor, o potássio é 33% ionizado nas mesmas condições. Como os átomos ionizados possuem níveis de energia diferentes dos átomos neutros, o sinal desejado diminui. Obviamente, se tivermos um sinal forte a partir do íon, deveremos usar o sinal proveniente deste e não o sinal atômico.

Um **supressor de ionização** diminui a extensão de ionização do analito. Por exemplo, na análise do potássio, é recomendável que as soluções tenham 1 000 ppm de CsCl, pois o cério é mais facilmente ionizável que o potássio. Produzindo uma grande concentração de elétrons na chama, a ionização do Cs suprime a ionização do K. A supressão de ionização é desejável em uma chama a baixa temperatura, onde queremos observar os átomos neutros.

O **método de adição-padrão** (Seção 5-3) compensa uma série de interferências adicionando-se quantidades conhecidas de analito à amostra desconhecida em sua matriz complexa. Por exemplo, a Figura 20-27 mostra a análise de estrôncio em água de aquário pelo método da adição-padrão. O coeficiente angular da curva de adição-padrão é 0,018 8 unidade de absorvância/ppm. Por outro lado, se Sr é adicionado à água destilada, o coeficiente angular é 0,030 8 unidade de absorvância/ppm. Isto é, em água destilada, a absorvância aumenta 0,030 8/0,018 8 = 1,64 vez mais que a cada adição-padrão de Sr feita em água de aquário. Atribuímos a resposta menor em água de aquário à interferência por outras espécies presentes. O valor absoluto da interseção da curva de adição-padrão com o eixo dos x, 7,41 ppm, é uma medida razoável do Sr em água de aquário.

Méritos do Plasma Acoplado Indutivamente

Um plasma de argônio acoplado indutivamente elimina várias formas de interferência.²² O plasma é duas vezes mais quente que a chama convencional, e o tempo de residência do

O princípio de Le Chatelier diz que a adição de elétrons do lado direito da Reação 20-6 desloca o equilíbrio para o lado esquerdo.

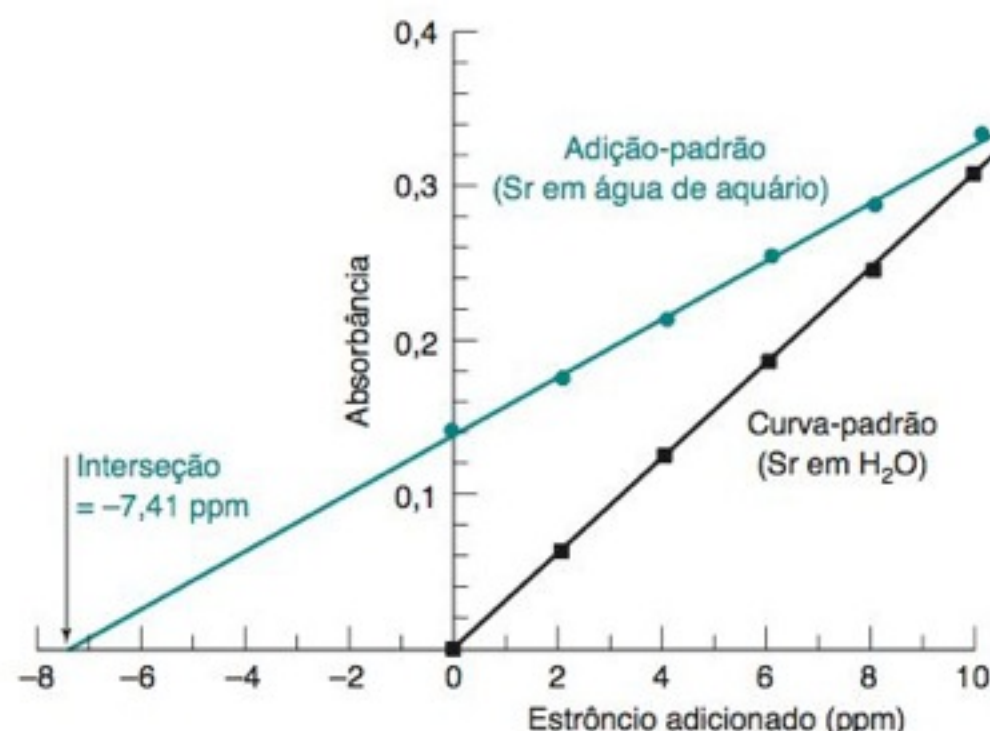


FIGURA 20-27 Curvas de calibração para absorção atômica de Sr obtidas por adição-padrão de Sr à água destilada e à água de aquário. Todas as soluções foram completadas a um volume constante, de modo que a ordenada do gráfico corresponde ao valor da concentração de Sr adicionada. [De L. D. Gilles de Pelichy, C. Adams e E. T. Smith, "Analysis of Sr in Marine Aquariums by Atomic Absorption Spectroscopy", *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 1192.]

analito na chama é cerca de duas vezes maior. Portanto, a atomização é mais completa, e o sinal conseqüentemente aumenta. A formação de óxidos e hidróxidos do analito é, neste caso, desprezível. O plasma é notavelmente livre da radiação de fundo na região que se encontra 15 a 35 mm acima da bobina de carga, onde a emissão da amostra é observada.

Na espectroscopia de emissão de chama, a concentração dos átomos excitados eletronicamente na parte de fora da chama, que é mais fria, é menor do que na parte central da chama, que é mais quente. A emissão na região central é absorvida na região externa. Esta **autoabsorção** aumenta com o aumento da concentração do analito e produz curvas de calibração que não são lineares. Em um plasma, a temperatura é mais uniforme, e a autoabsorção não é tão importante. As curvas de calibração de emissão de plasma são lineares em praticamente cinco ordens de grandeza. Nas chamas e nos fornos, a faixa linear abrange duas ordens de grandeza. Para o sistema plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massa, a faixa linear atinge oito ordens de grandeza (Tabela 20-4).

Amostragem por ablação a laser

No início deste capítulo vimos um exemplo de *ablação a laser-plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massa*²³ para a análise de dentes. Na **ablação a laser**, um feixe de *laser* pulsado de alta energia é focalizado em uma região microscópica de uma amostra sólida, causando uma explosão de partículas, átomos, elétrons e íons em fase gasosa. O *laser* mais comum é o Nd:YAG (granada de ítrio-alumínio dopado com neodímio), com um comprimento de onda de 1,064 μm . Um pulso de 10 ns com energia de 10 mJ focalizado sobre um ponto de diâmetro 50 μm libera uma energia de 50 GW/cm². Cada pulso remove material com uma profundidade de 0,02 a 5 μm (Figura 20-28). Cada pulso remove por ablação apenas alguns

TABELA 20-4 Comparação entre os métodos de análise por espectrometria atômica

	Absorção de chama	Absorção em forno	Emissão de plasma	Plasma-espectrometria de massa
Limites de detecção (ng/g)	10–1 000	0,01–1	0,1–10	0,000 01–0,000 1
Faixa linear	10 ²	10 ²	10 ⁵	10 ⁸
Precisão				
tempo curto (5-10 min)	0,1–1%	0,5–5%	0,1–2%	0,5–2%
tempo longo (horas)	1–10%	1–10%	1–5%	<5%
Interferências				
espectral	muito poucas	muito poucas	muitas	poucas
química	muitas	muitas realmente	muito poucas	algumas
massa	—	—	—	muitas
Tempo por amostra	10–15 s/elemento	3–4 min/elemento	6–60 elementos/min	todos os elementos em 2-5 min
Sólidos dissolvidos	0,5–5%	>20% suspensões e sólidos	1–20%	0,1–0,4%
Volume de amostra	grande	muito pequeno	médio	médio
Custo de aquisição	1	2	4–9	10–15

FONTE: Adaptado de TJA Solutions, Franklin, MA.

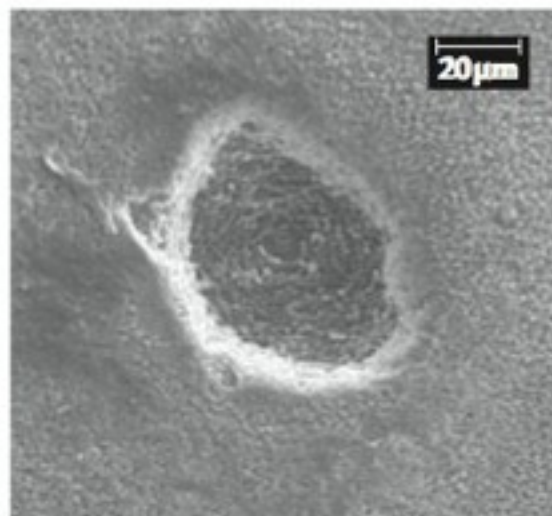


FIGURA 20-28 Cratera microscópica obtida por ablação na superfície de uma concha de mexilhão por meio de 10 pulsos de um *laser* de 266 nm com energia de feixe de 4,5 mJ por pulso de 10 ns e frequência de repetição de 10 Hz. [De V. R. Belloto and N. Miekely, "Improvements in Calibration Procedures for the Quantitative Determination of Trace Elements in Carbonate Material (Mussel Shells) by Laser Ablation ICP-MS", *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 367, 635.]

nanogramas de material, tornando o método praticamente não destrutivo. O produto de ablação produzido em uma câmara selada é removido por meio de um fluxo de Ar ou He através de um tubo recoberto com Teflon para dentro do plasma para análise por espectrometria de massas ou emissão atômica. O perfil em função da profundidade pode ser obtido por meio de pulsos sucessivos, atingindo camadas cada vez mais internas, o que permite determinar as concentrações de elementos em função da profundidade.

Se o plasma é analisado por meio da observação da emissão atômica, o método é denominado **espectroscopia de emissão em plasma induzido por *laser***. Cada pulso de *laser* produz um plasma de vida curta com uma temperatura de 10 000 a 20 000 K, onde o material se dissocia em átomos excitados e íons. A emissão óptica inicial a partir do plasma é um contínuo contendo pouca informação de interesse. O plasma se expande supersonicamente e resfria a temperaturas nas quais observam-se linhas de emissão atômica discretas após ~1-10 μ s. O detector é *programado* para registrar a emissão atômica alguns microssegundos depois do pulso de *laser*. Um sistema comercial detecta a emissão de plasma através de sete fibras ópticas direcionadas a sete policromadores, cada um deles contendo um dispositivo acoplado de carga de 2 048 pixels para observar uma região diferente do espectro. A resolução espectral é de 0,1 nm ao longo da faixa 200-980 nm.

Um dos principais desafios da análise quantitativa por ablação a *laser* é que os elementos podem ser seletivamente evaporados por ablação, seletivamente transportados até o plasma ou seletivamente atomizados no próprio plasma. Desse modo, os números relativos de íons detectados não são necessariamente iguais às quantidades relativas de elementos na amostra sólida. O método de calibração mais confiável – mas de difícil execução – é a preparação de uma amostra-padrão contendo os elementos de interesse na mesma matriz da amostra desconhecida. A concha de mexilhão na Figura 20-28 é composta principalmente de CaCO_3 . Um padrão de calibração foi feito dissolvendo-se quantidades conhecidas dos metais com grande excesso de Ca^{2+} em solução ácida seguida de precipitação completa com CO_3^{2-} . O carbonato precipitado foi lavado, seco e prensado em uma pastilha compacta com comportamento de ablação semelhante ao da concha do mexilhão. Na ausência de *padrões associados à matriz*, os resultados obtidos por ablação a *laser* podem ser comparados com aqueles obtidos por digestão completa da amostra e análise química da solução homogênea. A dificuldade da calibração torna os métodos por ablação a *laser* semiquantitativos, com exatidões da ordem de 10% ou pior.

20-6 Plasma Acoplado Indutivamente-Espectrometria de Massa (ICP-MS)

A energia de ionização do argônio é de 15,8 elétron-volts (eV), que é maior que a de todos os elementos exceto o He, Ne e F. Em um plasma de Ar, os elementos presentes no analito podem ser ionizados devido às colisões com Ar^+ , átomos excitados de Ar ou elétrons com elevada energia. O plasma pode ser direcionado para um espectrômetro de massas (Capítulo 21), que separa e mede os íons presentes pela sua razão massa/carga.²⁴ Para medidas mais exatas de razões isotópicas, o espectrômetro de massas usa um detector para cada isótopo desejado.²⁵

O perfil de elementos-traço em dentes humanos, descrito no início deste capítulo, foi obtido no sistema plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massas. A Figura 20-29 mostra um exemplo onde grãos de café foram extraídos com ácido nítrico grau elementos-traço e o extrato aquoso analisado por plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massas. O café, que é preparado a partir de qualquer tipo de grão, contém ~15 ng Pb/mL. Entretanto, o café cubano contém Hg com a mesma concentração que o Pb.

A principal dificuldade na amostragem de qualquer coisa com um espectrômetro de massas é que o espectrômetro requer alto vácuo para evitar as colisões entre íons e as moléculas de gás residual, que mudam a trajetória dos íons daquela prevista pela ação de um campo magnético. A Figura 20-30 mostra um exemplo de uma interface entre um plasma horizontal de Ar e um espectrômetro de massas. O plasma, na esquerda, é orientado na direção de um cone de amostragem de Ni, refrigerado à água, com um orifício de diâmetro igual a 1 mm, por onde uma fração do plasma pode passar. Por trás do cone de amostragem existe um segundo cone seletor, também refrigerado à água, com um orifício ainda menor. A lente extratora, por trás do cone seletor, possui um potencial elétrico negativo elevado, que atrai os íons positivos presentes no plasma. A pressão vai sendo sucessivamente reduzida ao longo do instrumento. A partir do cone de seleção, os íons entram em uma célula de colisão contendo H_2 ou He ou ambos. A célula de colisão orienta os íons em direção à entrada do separador de massa e reduz, em dez vezes, o espalhamento das energias cinéticas dos íons. Após a célula de colisão os íons são separados por um espectrômetro de massa. Íons de razão massa/carga selecionada são defletidos no detector (à direita do

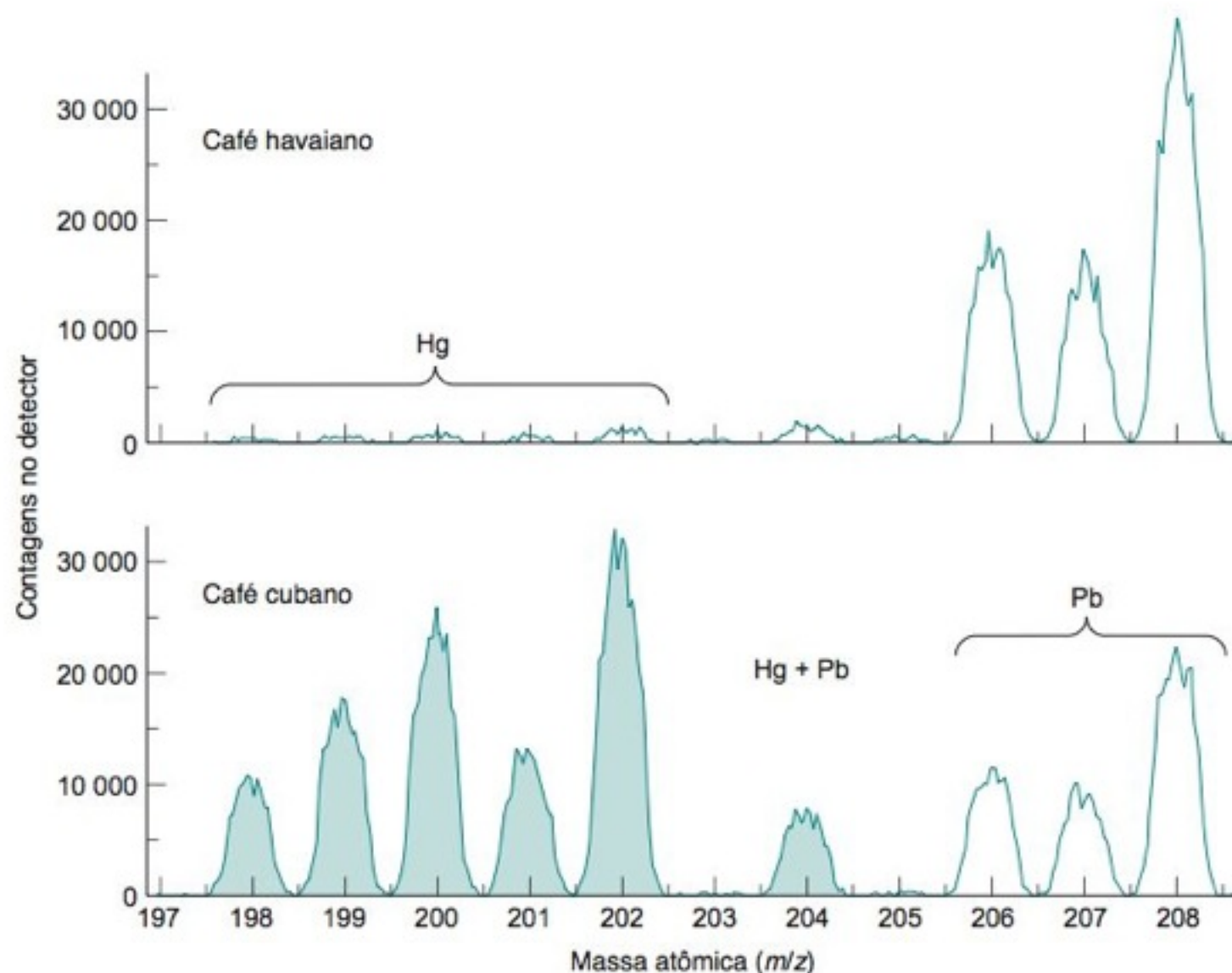


FIGURA 20-29 Perfil elementar parcial de grãos de café analisados por plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massas. Ambos os grãos têm praticamente o mesmo conteúdo de Pb, mas os grãos cubanos têm um teor de Hg bem mais elevado que os grãos havaianos. Como um branco não foi subtraído nos dois espectros, os resíduos de Hg presentes no espectro superior podem ser provenientes de um branco. [Cortesia de G. S. Ostrom e M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]

diagrama), onde eles são contados. Os fótons oriundos do plasma não atingem o detector, do contrário produziram um sinal.

A Figura 20-24 e a Tabela 20-2 mostram que os limites de detecção para o plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massas (partes por trilhão) são suficientemente baixos para certificarmos a pureza de reagentes, vidrarias e a confiabilidade de procedimentos de análise. As soluções têm que ser feitas com água extremamente pura e HNO_3 grau para análise de metais traço em recipientes de Teflon ou polietileno protegidos contra poeira. O HCl e o H_2SO_4 devem ser evitados pois causam *interferências isobáricas*, que serão discutidas adiante. A interface plasma-espectrômetro de massa normalmente não tolera a presença de altas concentrações de sólidos dissolvidos, que tendem a entupir o orifício do cone de amostragem. O plasma reduz a matéria orgânica a carbono, que pode também entupir o orifício. O material orgânico pode ser analisado se o plasma for alimentado com um pouco de O_2 para oxidar o carbono.

Os efeitos de matriz influenciam diretamente a produção de íons no plasma, de modo que os padrões de calibração devem ser preparados com a mesma matriz da amostra desconhecida. A adição-padrão é extremamente apropriada para corrigir os efeitos de matriz. Por exemplo, quando elementos traço em sangue são determinados por plasma acoplado indutivamente-espectrômetro de massa, a interferência de matriz produz sinais para $^{75}\text{As}^+$ e $^{76}\text{Se}^+$ que são quase duas vezes maiores do que os valores para materiais de referência certificados.²⁶ A calibração por meio da adição-padrão reduz o erro a 0-4%.

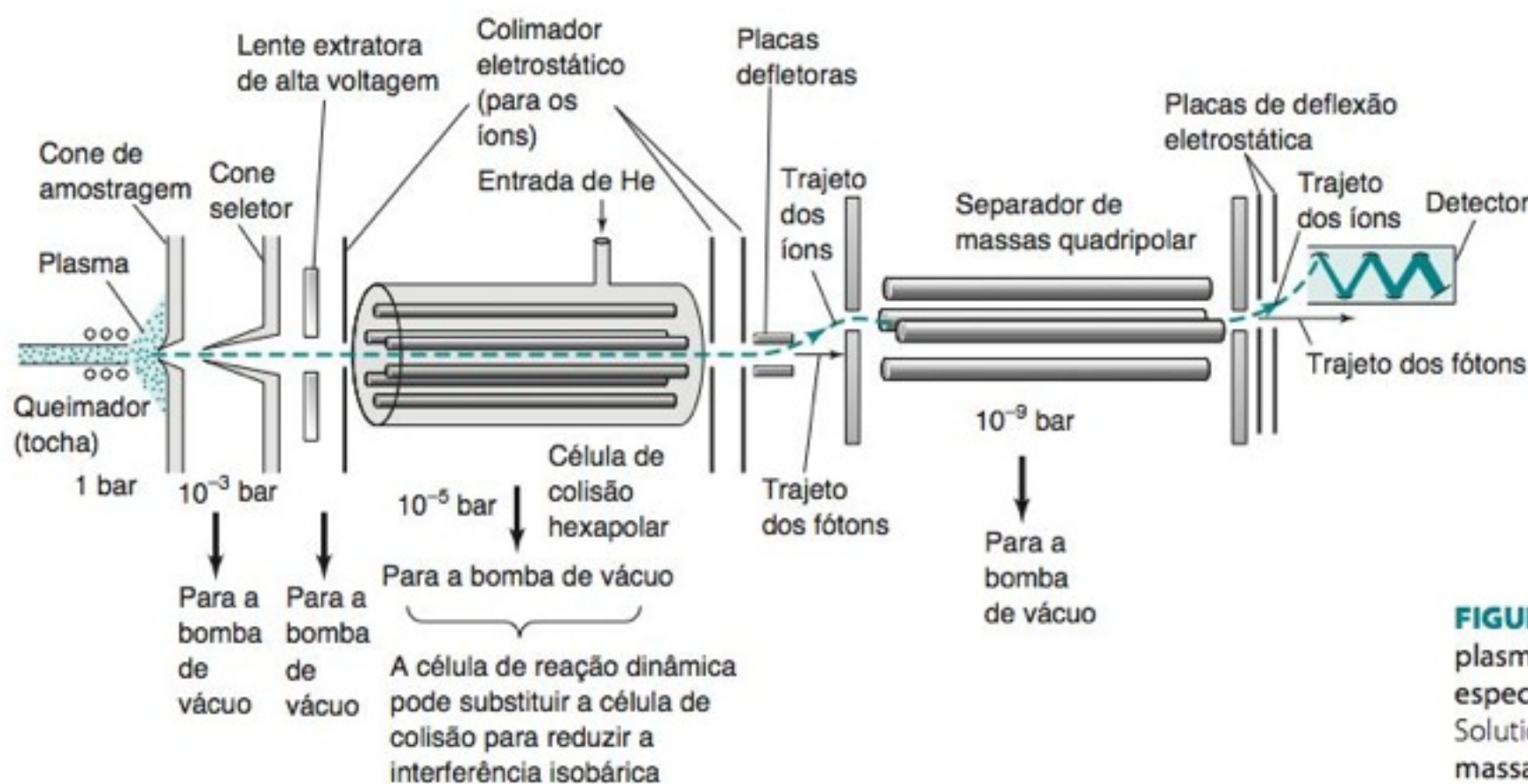


FIGURA 20-30 Interface entre um plasma acoplado indutivamente e um espectrômetro de massas. [Cortesia de TJA Solutions, Franklin MA.] A espectroscopia de massa é apresentada no Capítulo 21.

Como alternativa, é possível empregar padrões internos de calibração se eles tiverem praticamente a mesma energia de ionização que o analito. Por exemplo, Tm pode ser usado como padrão interno em análises de U. As energias de ionização desses dois elementos são, respectivamente, 5,81 e 6,08 eV e, portanto, eles se ionizam praticamente da mesma maneira em matrizes diferentes. Sempre que possível, devemos escolher padrões internos que tenham apenas um único isótopo, de modo a conseguirmos uma resposta máxima de sinal.

Interferência Isobárica

O Ar é um gás “inerte”, praticamente sem reatividade química. Entretanto, o íon Ar^+ possui a mesma configuração eletrônica do Cl, e a química de ambas as espécies é semelhante. O plasma acoplado indutivamente é uma fonte rica de Ar^+ e de íons como ArH^+ , ArC^+ , ArH^+ , ArNH^+ , ArO^+ , ArCl^+ e Ar_2^+ . Esses íons interferem nas medidas dos íons do analito que apresentam a mesma razão massa/carga.

Por exemplo, o $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ tem a mesma massa que o $^{56}\text{Fe}^+$, e o $^{40}\text{Ar}_2^+$ tem praticamente a mesma massa que o $^{80}\text{Se}^+$. A interferência entre íons com razões massa/carga semelhantes é conhecida como **interferência isobárica**. O íon $^{138}\text{Ba}^{2+}$, duplamente ionizado, interfere com o $^{69}\text{Ga}^+$, pois ambos apresentam aproximadamente o mesmo valor da razão massa/carga ($138/2 = 69/1$). Espectrômetros de massa com alta resolução²⁷ eliminam a interferência isobárica através da separação de espécies como $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ e $^{56}\text{Fe}^+$, que diferem entre si de 0,02 unidade de massa atômica. Entretanto, a maioria dos instrumentos não possui resolução suficiente para separar essas espécies.

Para elementos com múltiplos isótopos, podemos verificar a presença de interferência isobárica medindo as razões isotópicas. Por exemplo, se as razões entre os isótopos de Se estão de acordo com as razões encontradas na natureza ($^{74}\text{Se} : ^{76}\text{Se} : ^{77}\text{Se} : ^{78}\text{Se} : ^{80}\text{Se} : ^{82}\text{Se} = 0,0087 : 0,090 : 0,078 : 0,235 : 0,498 : 0,092$), então é muito pouco provável que exista alguma interferência nessas massas.

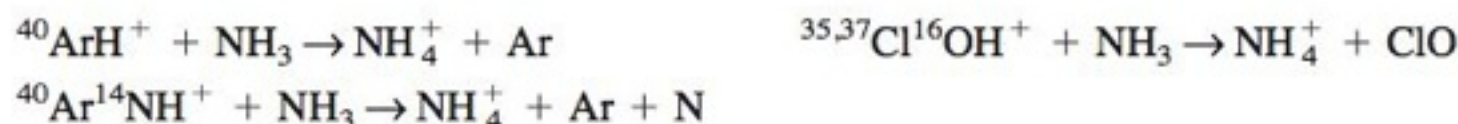
Na célula de colisão da Figura 20-30, as colisões dos íons de alta velocidade, tal como ArO^+ com H_2 ou He, redistribuem a energia cinética do íon em energia vibracional, que pode provocar a dissociação do ArO^+ . A quebra *endotérmica* de ligações deriva a sua energia da energia cinética inicial (a elevada velocidade) dos íons ArO^+ . Entretanto, a concentração do íon ArO^+ não é reduzida o suficiente para eliminar a interferência isobárica.

Uma *célula de reação dinâmica*, que pode substituir a célula de colisão na Figura 20-30, emprega *reações termodinamicamente favorecidas* para reduzir a interferência isobárica.²⁹ A célula de reação dinâmica contém um gás reativo como NH_3 , CH_4 , N_2O , CO ou O_2 , e seu campo elétrico é configurado de modo a selecionar massas menores e maiores de íons para passar através da célula. As espécies oriundas do plasma que interferem na análise de alguns elementos podem ser reduzidas em até nove ordens de grandeza por meio de reações como

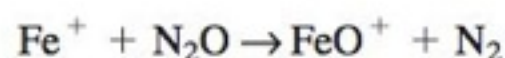
Transferência de elétrons do NH_3 :



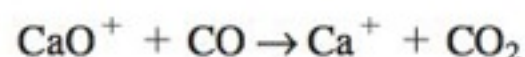
Transferência de prótons para o NH_3 :



Por exemplo, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ interfere com o $^{52}\text{Cr}^+$, e o $^{35}\text{Cl}^{17}\text{OH}^+$ interfere com o $^{53}\text{Cr}^+$. Uma célula de reação dinâmica contendo NH_3 permite a determinação do Cr mediante a remoção do ArC^+ e do ClOH^+ . O $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ interfere com o $^{56}\text{Fe}^+$. Tanto o ArO^+ pode ser removido por reação com NH_3 , como o Fe^+ pode ser convertido em uma espécie de massa diferente por reação com o N_2O :



Em águas naturais contendo traços de ferro e elevadas concentrações de cálcio, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ interfere com o $^{56}\text{Fe}^+$. O CaO^+ pode ser removido mediante reação com CO:



O Ar^+ é semelhante ao Cl em termos de reatividade química.

O Boxe 20-2 apresenta uma importante aplicação ambiental da célula de reação dinâmica.



Um carrossel de frascos plásticos de 12 L, inseridos em um suporte de Kevlar, de um navio de pesquisa é usado para coletar água do oceano sem a introdução de traços de metais contaminantes durante a coleta. As amostras são removidas dos frascos em uma sala limpa recoberta com plástico em um contêiner de carga no deck da embarcação. [Cortesia de Gregory A. Cutter, Old Dominion University, Norfolk, VA.]

GEOTRACES é um programa internacional destinado a caracterizar as distribuições geográficas e em profundidade de metais traço e seus isótopos, incluindo Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd e outros elementos, em níveis de partes por trilhão (ng/kg) nas águas dos oceanos ao redor do mundo. O objetivo é estabelecer uma linha base e então monitorar as respostas às condições ambientais desafiadoras como o aquecimento global e a acidificação dos oceanos, bem como revelar os processos químicos e biológicos que afetam esses metais. Os modelos sugerem que o Fe é um nutriente limitante do crescimento no oceano. O Al é um traçador para poeira mineral e o Mn responde a processos de oxirredução. As determinações em níveis de partes por trilhão exigem a *pré-concentração* dos elementos da água do mar, descrita na Seção 25-1.²⁸ O ^{55}Mn , o ^{54}Fe e o ^{56}Fe são afetados na análise por plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massa pela interferência isobárica devida aos íons $^{40}\text{Ar}^{14}\text{NH}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$. Desse modo, uma célula de reação dinâmica contendo NH_3 gasoso é posta em funcionamento para as análises de Mn e Fe, e então desligada para a análise de outros elementos traço na mesma amostra. Os limites de detecção para Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb variam de 0,1 a 7 ng/kg. As concentrações desses metais no mar aberto vão de 1 ng/kg para o Co até 500 ng/kg para o Ni. Outro método para superar a interferência isobárica emprega a espectrometria de massa de alta resolução.

Termos Importantes

ablação
absorção atômica
aerossol
agente de liberação
alargamento por pressão
atomização
autoabsorção
correção de radiação de fundo

cristal piezoelétrico
distribuição de Boltzmann
efeito Doppler
emissão atômica
espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser
fluorescência atômica
forno de grafita

interferência de ionização
interferência espectral
interferência isobárica
interferência química
lâmpada de catodo oco
limite de detecção
matriz
modificador de matriz
nebulização

plasma
plasma acoplado indutivamente
princípio da incerteza de Heisenberg
queimador com mistura prévia
supressor de ionização

Resumo

Em espectroscopia atômica, medimos a absorção, a emissão ou a fluorescência de átomos no estado gasoso. Os líquidos podem ser atomizados por uma chama, um forno ou um plasma. A temperatura de uma chama encontra-se geralmente na faixa de 2 300-3 400 K. A escolha do combustível e do oxidante determina a temperatura da chama e afeta a extensão da interferência espectral, química ou de ionização que será encontrada. A instabilidade na temperatura afeta a atomização na absorção atômica e tem um efeito ainda maior na emissão atômica, pois a população do estado excitado é exponencialmente sensível à temperatura. Um forno de grafita, aquecido eletricamente, necessita de menos amostra do que uma chama e possui um limite de detecção menor. Em um plasma acoplado indutivamente, uma bobina de indução de radiofrequência aquece os íons Ar⁺ a 6 000-10 000 K. Nesta temperatura elevada, é observada emissão de átomos e íons eletronicamente excitados. Há pouca interferência química em um plasma acoplado indutivamente, a temperatura é muito estável e observamos pouca autoabsorção.

A espectroscopia por emissão de plasma não necessita de uma fonte luminosa e é capaz de determinar, simultaneamente, ~70 elementos, utilizando como detector um dispositivo por injeção de carga. A correção da radiação de fundo, para um determinado pico de emissão, pode ser feita subtraindo-se a intensidade dos pixels que são vizinhos ao pico. Os menores limites de detecção são obtidos direcionando-se o plasma para um espectrômetro de massas, que separa e mede a quantidade de íons presentes no plasma. Na espectroscopia de absorção atômica em chama ou em forno, uma lâmpada de catodo oco, construída com um elemento, que é o analito da amostra, proporciona linhas espectrais mais finas que as do vapor atômico. A largura de linha inerente às linhas atômicas é limitada pelo princípio da incerteza de Heisenberg. As linhas em uma chama, em um forno ou em um plasma têm suas larguras alargadas de 10-100 vezes devido ao efeito Doppler e às colisões atômicas. A correção para a emissão de radiação de fundo de uma chama é possível interrompendo-se periodicamente a corrente elétrica

na lâmpada ou interrompendo-se, mecanicamente, de maneira alternada, o feixe luminoso. O espalhamento da luz e o espectro da radiação de fundo podem ser subtraídos medindo-se a absorção de uma lâmpada de deutério ou pela correção Zeeman para a radiação de fundo, em que os níveis de energia atômicos são deslocados, por meio de um campo magnético, alternadamente para dentro e para fora da ressonância com a frequência da lâmpada. A interferência química pode ser reduzida pela adição de agentes de liberação, que evitam a reação do analito com as espécies interferentes. A interferência de ionização em chamas é suprimida pela adição de elementos facilmente ionizáveis, tais como o Cs.

Na análise por plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massa, a interferência isobárica ocorre entre espécies com a mesma massa e a mesma carga. A interferência pode ser

eliminada se a resolução da massa espectral for suficientemente grande, mas isso não é normalmente o caso. Uma célula de reação dinâmica reduz a interferência isobárica pelo emprego de uma reação exotérmica de um gás como NH_3 , N_2O ou CO , capaz de remover íons moleculares interferentes como ArO^+ ou por transformação de um analito em um íon molecular que pode ser medido sem interferência.

Nas análises qualitativa e semiquantitativa, sólidos e líquidos podem ser amostrados por ablação a *laser*. O material submetido à ablação pode ser removido através de um plasma acoplado indutivamente a um espectrômetro de massa. Na espectroscopia de separação induzida por *laser*, a emissão de plasma é utilizada para quantificar elementos. Padrões associados à matriz são necessários para análises semiquantitativas.

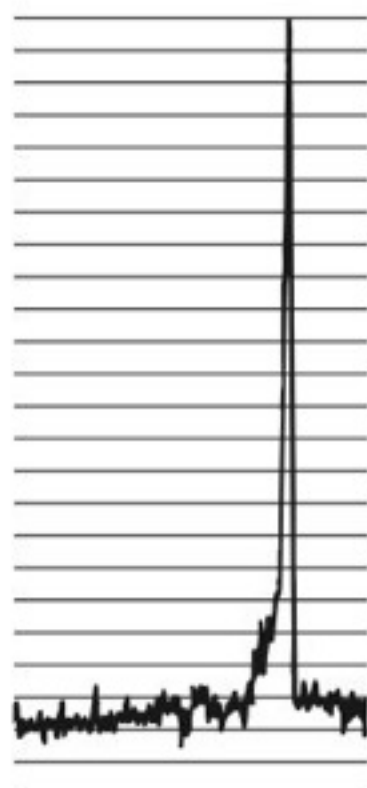
Exercícios

20-A. O Li foi determinado por emissão atômica utilizando-se o método de adições-padrão. Trace um gráfico de adição-padrão (Seção 5-3) para determinar a concentração de Li na amostra desconhecida pura e a sua incerteza. O padrão de Li contém $1,62 \mu\text{g}$ de Li/mL.

Desconhecida (mL)	Padrão (mL)	Volume final (mL)	Intensidade de emissão (unidades arbitrárias)
10,00	0,00	100,0	309
10,00	5,00	100,0	452
10,00	10,00	100,0	600
10,00	15,00	100,0	765
10,00	20,00	100,0	906

20-B. Usou-se Mn como padrão interno para a medição de Fe por absorção atômica. Uma mistura-padrão contendo $2,00 \mu\text{g}$ de Mn/mL e $2,50 \mu\text{g}$ de Fe/mL deu origem a uma razão (sinal de Fe/sinal de Mn) = $1,05/1,00$. Preparou-se uma mistura com um volume de $6,00 \text{ mL}$ misturando-se $5,00 \text{ mL}$ da solução desconhecida de Fe com $1,00 \text{ mL}$ contendo $13,5 \mu\text{g}$ de Mn/mL. A absorbância desta mistura no comprimento de onda do Mn foi $0,128$, e a absorbância no comprimento de onda do Fe foi $0,185$. Determine a molaridade da solução desconhecida de Fe.

20-C. (a) O sinal de absorção atômica, que é mostrado a seguir, foi obtido com $0,0485 \mu\text{g}$ de Fe/mL em um forno de grafita. Estime o limite de detecção para o Fe, definido para este problema como a concentração de Fe que dá uma razão sinal-ruído de 2.



(b) Sete medidas repetidas de uma solução-padrão contendo $1,00 \text{ ng}$ de Hg/L forneceu leituras de $0,88, 1,48, 0,94, 1,12, 1,03, 1,40$ e $1,14 \text{ ng/L}$ por absorção atômica em amostras vaporizadas a frio (Boxe 20-1). A partir das Equações 5-5 e 5-6, estime os limites de detecção e de quantificação. (Observe que nas Equações 5-5 e 5-6, o quociente s/m é o desvio-padrão da concentração.)

20-D. A determinação de Li em salmoura (água contendo muito sal) é usada pelos geoquímicos para ajudar a determinar a origem desse fluido em poços petrolíferos. A análise do Li por absorção e emissão atômicas em chama estão sujeitas a interferências pelo espalhamento de luz, ionização e superposição com a emissão espectral de outros elementos. Análises de absorção atômica, feitas em duplicata, em amostras provenientes de um sedimento marinho, deram os resultados apresentados na tabela a seguir.

Amostra e tratamento	Li determinado ($\mu\text{g/g}$)	Método analítico	Tipo de chama
1. Nenhum	25,1	curva-padrão	ar/ C_2H_2
2. Diluição a 1/10 com H_2O	64,8	curva-padrão	ar/ C_2H_2
3. Diluição a 1/10 com H_2O	82,5	adição-padrão	ar/ C_2H_2
4. Nenhum	77,3	curva-padrão	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$
5. Diluição a 1/10 com H_2O	79,6	curva-padrão	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$
6. Diluição a 1/10 com H_2O	80,4	adição-padrão	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$

FONTE: B. Baraj, L. F. H. Niencheski, R. D. Trapaga, R. G. França, V. Cocoli e D. Robinson, "Interference in the Flame Atomic Absorption Determination of Li", *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 364, 678.

(a) Sugira um motivo para o aumento aparente da concentração de Li nas amostras de 1 a 3.

(b) Por que as amostras de 4 a 6 têm um resultado praticamente constante?

(c) Que valor você indicaria como a concentração verdadeira de Li na amostra?

Problemas

Técnicas de Espectroscopia Atômica

20-1. A estabilidade da temperatura de chama é mais crítica na absorção atômica ou na emissão atômica? Por quê?

20-2. Estabeleça as vantagens e desvantagens de um forno comparado com o uso de uma chama na espectroscopia de absorção atômica.

20-3. A Figura 20-10 mostra um perfil de temperatura para um experimento de absorção atômica em forno de grafita. Explique o papel de cada uma das partes diferentes do perfil de aquecimento.

20-4. Estabeleça as vantagens e desvantagens do plasma acoplado indutivamente em comparação com a espectroscopia atômica convencional em chama.

20-5. Explique o significado do efeito Doppler. Justifique por que o alargamento de linha devido ao efeito Doppler, previsto pela Equação 20-5, aumenta com o aumento da temperatura e com a diminuição da massa.

20-6. Explique como funciona a técnica de correção da radiação de fundo por: (a) interrupção mecânica de feixe; (b) lâmpada de deutério; (c) efeito Zeeman.

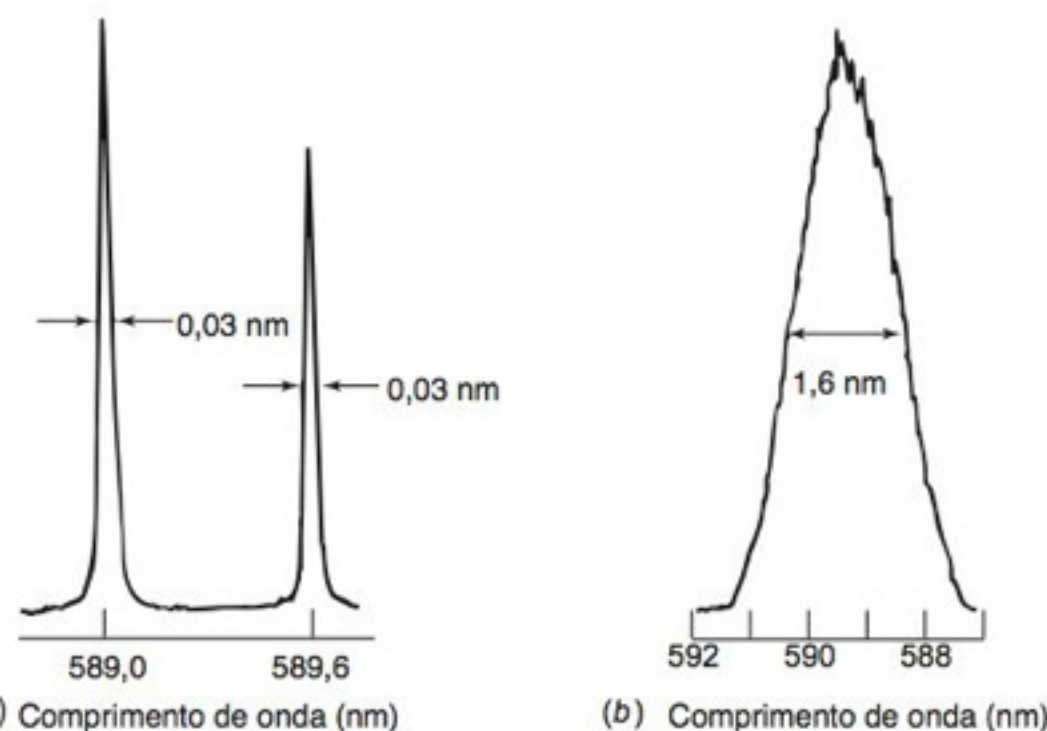
20-7. Explique o significado das interferências: espectral, química, de ionização e isobárica.

20-8. Os ossos são constituídos pela proteína colágeno e pelo mineral hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. O teor de chumbo presente em achados arqueológicos de esqueletos humanos, determinado por absorção atômica em forno de grafita, lança uma luz sobre os hábitos e o perfil econômico das pessoas nos períodos históricos.³⁰ Explique por que adiciona-se La^{3+} às amostras de osso para suprimir o efeito de interferência de matriz na análise do chumbo.

20-9. (a) Explique a finalidade da célula de colisão na Figura 20-30. (b) Explique a finalidade de uma célula de reação dinâmica, que pode substituir a célula de colisão. (c) Na análise geológica isotópica de estrôncio existe uma interferência isobárica entre $^{87}\text{Rb}^+$ e $^{87}\text{Sr}^+$. Uma célula de colisão contendo CH_3F converte Sr^+ em SrF^+ , mas não Rb^+ em RbF^+ . Como esta reação elimina a interferência isobárica?

20-10. Qual é a finalidade dos padrões associados à matriz na espectroscopia de emissão em plasma induzido por *laser*?

20-11. Os espectros de excitação de fluorescência atômica por *laser* e de emissão do sódio em uma chama de ar-acetileno são vistos a seguir. No espectro de *excitação*, o *laser* (largura de faixa = 0,03 nm) foi varrido em vários comprimentos de onda enquanto o detector monocromador (largura de faixa = 1,6 nm) foi mantido fixo em torno de 589 nm. No espectro de *emissão* o *laser* foi fixado em 589,0 nm e o comprimento de onda do detector monocromador variou. Explique por que o espectro de emissão mostra uma banda larga, enquanto o espectro de excitação mostra duas linhas estreitas. Como a largura das linhas de excitação podem ser mais estreitas que a própria largura das bandas do detector monocromador?



Espectros de emissão e excitação de fluorescência das duas linhas D do sódio em uma chama de ar-acetileno. (a) No espectro de excitação, foi feita uma varredura no comprimento de onda do *laser*. (b) No espectro de emissão, foi feita uma varredura no monocromador. A largura de fenda no monocromador foi a mesma em ambos os espectros. [De S. J. Weeks, H. Haraguchi e J. D. Winefordner, "Improvement of Detection Limits in Laser-Excited Atomic Fluorescence Flame Spectrometry", *Anal. Chem.* **1978**, 50, 360.]

20-12. As concentrações de metais (em pg por g de neve), determinadas por fluorescência atômica, na Crosta de Gelo de Agassiz, na Groenlândia, durante o período de 1988-1992, são:³¹ Pb, $1,0_4 (\pm 0,1_7) \times 10^2$; Tl, $0,43 \pm 0,08_7$; Cd, $3,5 \pm 0,8_7$; Zn, $1,7_4 (\pm 0,2_6) \times 10^2$; e Al, $6_1 (\pm 1_7) \times 10^3$. A precipitação anual média de neve foi de $11,5 \text{ g/cm}^2$. Calcule o fluxo anual médio de cada metal, em ng/cm^2 . *Fluxo* significa quanto metal cai sobre cada cm^2 .

20-13. Calcule o comprimento de onda (nm) da emissão dos átomos excitados que se encontram em um estado de energia de $3,371 \times 10^{-19} \text{ J}$ por molécula acima do estado fundamental.

20-14. Para a Tabela 20-3, refaça o cálculo dos valores correspondentes a 500 nm. Qual seria o valor de N^*/N_0 a 6 000 K se $g^* = 3$ e $g_0 = 1$?

20-15. Calcule a largura de linha devido ao efeito Doppler para a linha de 589 nm do Na e para a linha de 254 nm do Hg, ambas a 2 000 K.

20-16. O primeiro estado excitado do Ca é atingido pela absorção de luz com comprimento de onda de 422,7 nm.

(a) Qual é a diferença de energia (kJ/mol) entre os estados fundamental e excitado?

(b) As degenerações relativas para o Ca são $g^*/g_0 = 3$. Qual é a razão N^*/N_0 , a 2 500 K?

(c) Qual a porcentagem de alteração da fração em N^*/N_0 , quando ocorrer um aumento de 15 K na temperatura?

(d) Qual será o valor da razão N^*/N_0 a 6 000 K?

20-17. Um *elétron-volt* (eV) é a variação de energia de um elétron que se desloca através de uma diferença de potencial de 1 volt: $\text{eV} = (1,602 \times 10^{-19} \text{ C}) (1 \text{ V}) = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ por elétron = 96,49 kJ/mol de elétrons. Use a distribuição de Boltzmann para completar a tabela a seguir e explique por que o Br não é facilmente observável na absorção atômica ou na emissão atômica.

	Na	Cu	Br
Energia do estado excitado (eV)	2,10	3,78	8,04
Comprimento de onda			
Razão de degenerescência (g^*/g_0)	3	3	2/3
N^*/N_0 a 2 600 K em chama			
N^*/N_0 a 6 000 K em plasma			

20-18. O MgO evita a evaporação prematura do Al em um forno mantendo o alumínio sob a forma de Al_2O_3 . Um outro tipo de modificador de matriz previne a perda de sinal de um átomo X, que forma facilmente, em um forno de grafita (que é uma fonte de carbono), o carbeto molecular XC. Por exemplo, adicionando-se ítrio a uma amostra contendo bário, aumentamos o sinal do Ba em 30%. A energia de dissociação de ligação no YC é maior que a no BaC. Explique o que está ocorrendo para aumentar o sinal do Ba.

20-19. A cratera na Figura 20-28, com 20 μm de raio, foi obtida por ablação a partir de um *laser* com duração de 10 ns e energia de 2,4 mJ. Expresse a densidade de potência do *laser* em W/cm^2 . Lembre-se de que $1 W = 1 J/s$. Se a profundidade da cratera é de 1 μm e a massa específica do material é 4 g/mL, determine a massa que foi removida por um pulso.

Análise Quantitativa Usando Espectroscopia Atômica

20-20. Por que é mais apropriado o uso de um padrão interno para a análise quantitativa quando são esperadas perdas inevitáveis de amostra durante a etapa de preparo da amostra?

20-21. **Adição-padrão.** Para determinarmos Ca em cereal alimentício, 0,521 g do cereal moído foram queimados em um cadinho a 600°C ao ar por 2 horas.³² O resíduo foi dissolvido em HCl 6 M, transferido quantitativamente para um balão volumétrico e diluído a 100,0 mL. A seguir, alíquotas de 5,0 mL foram transferidas para balões volumétricos de 50,0 mL. Cada um deles recebeu um padrão de Ca^{2+} (contendo 20,0 $\mu g/mL$), seguida de diluição ao volume final com H_2O e analisados por absorção atômica de chama. Construa um gráfico de adição-padrão e use o método dos mínimos quadrados para encontrar o valor da interseção com o eixo x e sua incerteza. Determine a porcentagem em massa de Ca na amostra original de cereal e sua incerteza.

Ca^{2+} padrão (mL)	Absorbância	Ca^{2+} padrão (mL)	Absorbância
0	0,151	8,00	0,388
1,00	0,185	10,00	0,445
3,00	0,247	15,00	0,572
5,00	0,300	20,00	0,723

20-22. Padrão interno. Uma solução foi preparada pela mistura de 10,00 mL de amostra desconhecida (X) com 5,00 mL de padrão (P) contendo 8,24 μg de P/mL e diluindo a 50,0 mL. A razão medida entre os sinais foi (sinal de X/sinal de P) = 1,690/1,000.

(a) Em um experimento separado foi determinado que, para concentrações iguais de X e de P, a razão entre os sinais foi (sinal de X/sinal de P) = 0,930/1,000. Determine a concentração de X na amostra desconhecida.

(b) Responda a mesma pergunta se, em um experimento separado, determinou-se que, para uma concentração de X igual a 3,42 vezes a concentração de P, a razão entre os sinais foi (sinal de X/sinal de P) = 0,930/1,000.

20-23. Uma série de padrões de potássio forneceram as intensidades de emissão a 404,3 nm, mostradas na tabela vista a seguir. A emissão da amostra desconhecida foi 417. Determine a concentração de potássio e a sua incerteza na amostra desconhecida.

Amostra ($\mu g K/mL$):	0	5,00	10,00	20,00	30,00
Emissão relativa:	0	124	243	486	712

20-24. Certificação de qualidade. Estanho pode ser quantitativamente a partir da dissolução por lixiviação de embalagens para alimentos de aço estanhado.³³ Para a análise por emissão atômica em plasma indutivamente acoplado, o alimento é digerido preliminarmente por aquecimento por micro-ondas em uma bomba de Teflon (Figura 27-7) em três etapas distintas, com HNO_3 , H_2O_2 e HCl.

(a) CsCl é adicionado à solução final em uma concentração de 1 g/L. Qual a razão de se usar CsCl?

(b) Dados de calibração são mostrados na tabela vista a seguir. Determine o coeficiente angular, o coeficiente linear, os seus desvios-padrão e R^2 , que é uma medida da qualidade do ajuste dos dados à reta. Construa a curva de calibração.

Sn($\mu g/L$)	Emissão em 189,927 nm	Sn($\mu g/L$)	Emissão em 189,927 nm
0	4,0	40,0	31,1
10,0	8,5	60,0	41,7
20,0	19,6	100,0	78,8
30,0	23,6	200,0	159,1

(c) A interferência decorrente de elevadas concentrações de outros elementos foi observada em diferentes linhas de emissão do Sn. Alimentos contendo pouco estanho foram digeridos e sujeitos a uma adição-padrão contendo Sn a 100,0 $\mu g/L$. A seguir, outros elementos foram deliberadamente adicionados. A tabela vista a seguir mostra os resultados selecionados. Quais elementos interferem em cada um dos dois comprimentos de onda? Qual dos comprimentos de onda é o preferido para a análise?

Elemento adicionado a 50 mg/L	Sn determinado ($\mu g/L$) com linha de emissão em 189,927 nm	Sn determinado ($\mu g/L$) com linha de emissão em 235,485 nm
Nenhum	100,0	100,0
Ca	96,4	104,2
Mg	98,9	92,6
P	106,7	104,6
Si	105,7	102,9
Cu	100,9	116,2
Fe	103,3	emissão intensa
Mn	99,5	126,3
Zn	105,3	112,8
Cr	102,8	76,4

(d) **Limites de detecção e quantificação.** O coeficiente angular da curva de calibração na parte (b) é 0,782 unidade por ($\mu g/L$) de Sn. Alimentos contendo pouco Sn deram um sinal de 5,1 unidades para sete repetições. Alimentos sujeitos a uma adição-padrão com 30,0 μg de Sn/L produziram um sinal médio de 29,3 unidades com um desvio-padrão de 2,4 unidades para sete repetições. Use as Equações 5-5 e 5-6 para estimar os limites de detecção e quantificação.

(e) Uma amostra de 2,0 g de alimento foi digerida e ao final diluída a 50,0 mL para análise. Expresse o limite de quantificação do item (d) em termos de mg de Sn por kg de alimento.

20-25. Dicloreto de titanoceno, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_2)_2\text{TiCl}_2$, é uma potencial droga anticancerígena que se supõe ser introduzida nas células cancerosas pela proteína transferrina (Figura 17-7). Para determinar a capacidade de ligação da transferrina ao Ti(IV), a proteína foi tratada com excesso de dicloreto de titanoceno. Após o tempo necessário para que o Ti(IV) se ligasse à proteína, o excesso de moléculas pequenas foi removido por diálise (Demonstração 26-1). A proteína foi então digerida com solução de NH_3 2 M e usada para preparar uma série de soluções contendo adições de padrão para análise química. Todas as soluções foram preparadas para conter o mesmo volume final. O titânio e o enxofre presentes em cada solução foram determinados por plasma acoplado indutiva-

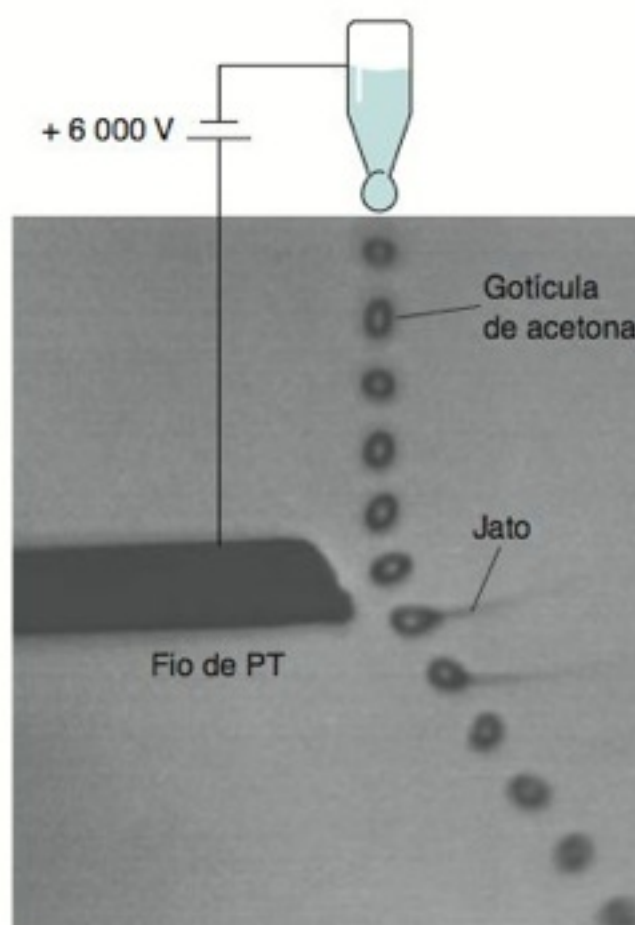
mente-espectrometria de massa, cujos resultados aparecem na tabela vista a seguir. Cada molécula de transferrina possui 39 átomos de enxofre. Encontre a razão molar Ti/transferrina na proteína.

Ti adicionado (mg/L)	Sinal de ICP-AES	Ti adicionado (mg/L)	Sinal de ICP-AES
0	0,86	0	0,017 4
3,00	1,10	37,0	0,022 1
6,00	1,34	74,0	0,026 8
12,0	1,82	148,0	0,036 2

Dados obtidos de A. Cardona e E. Meléndez, "Determination of the Titanium Content of Human Transferrin by Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy," Anal. Bioanal. Chem. 2006, 386, 1689.

ELECTROSPRAY DE GOTÍCULAS

Deflexão e desintegração de gotículas de líquido que caem próximas a um eletrodo mantido em um potencial de +6 000 V. [De D. B. Hager e N. J. Dovichi, "Behavior of Microscopic Liquid Droplets Near a Strong Electrostatic Field: Droplet Electrospray", *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1593. Veja também D. B. Hager, N. J. Dovichi, J. Klassen e P. Kebarle, "Droplet Electrospray Mass Spectrometry", *Anal. Chem.* **1994**, 66, 3944.]



Um dos métodos para a liberação de moléculas de proteínas eletricamente carregadas para a fase gasosa em espectrometria de massa é a técnica denominada *electrospray* ou *eletronebulização*. No experimento visto na figura deste box, gotículas de acetona com um diâmetro de 16 μm caem próximas a um eletrodo de platina mantido em um potencial de +6 000 V em relação à ponta por onde saem as gotículas. O campo elétrico de alta tensão cria ao redor do eletrodo uma descarga elétrica contínua (efeito corona, um plasma constituído de elétrons e íons positivos), que não se encontra visível na figura. As gotículas, caindo através da descarga, tornam-se carregadas positivamente e são repelidas pelo eletrodo, deslocando sua trajetória para a direita. Quando as gotículas carregadas positivamente se aproximam do eletrodo, vemos um fluxo fino de líquido, na forma de um jato, em direção oposta ao eletrodo carregado positivamente. As gotículas microscópicas, que constituem o fino spray, evaporam rapidamente. Se o líquido for uma solução aquosa de proteína, a água evaporará, deixando as moléculas de proteína carregadas na fase gasosa.

Francis W. Aston (1877-1945) construiu em 1919 um "espectrógrafo de massa" que era capaz de separar íons com uma diferença de apenas 1% em suas massas, e de registrá-los em uma placa fotográfica. Uma das primeiras descobertas feitas por Aston foi que o elemento neônio consistia de dois isótopos (^{20}Ne e ^{22}Ne). Após esta descoberta, ele descobriu 212 dos 281 isótopos que ocorrem na natureza. Ele recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1922.

A **espectrometria de massa** é uma ferramenta que tem sido utilizada há muito tempo para a medida de isótopos e para determinar a estrutura de moléculas orgânicas. Os isótopos de oxigênio encontrados em núcleos de gelo registram a história das condições climáticas na Terra (Figura 0-6). A constância da relação entre $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ em certos ossos de dinossauros sugere fortemente que essas espécies eram de sangue quente.¹ A espectrometria de massa pode elucidar a sequência de aminoácidos em proteínas,² a sequência de ácidos nucleicos no DNA, a estrutura de um carboidrato complexo, e os tipos de lipídios em um organismo simples. A espectrometria de massa pode medir a massa de uma célula individual³ e de um vírus.⁴ A espectrometria de massa é a mais poderosa técnica de detecção para a cromatografia, oferecendo informações qualitativas e quantitativas, possuindo alta sensibilidade e capacidade de distinção entre diferentes substâncias com o mesmo tempo de retenção.

21-1 O que É a Espectrometria de Massa?

A **espectrometria de massa** é uma técnica usada para o estudo das massas de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas.^{5,6} Para obter um espectro de massa, as moléculas no estado gasoso ou as espécies dessorvidas a partir de fases condensadas são ionizadas. Os íons obtidos são acelerados por um campo elétrico e separados de acordo com a razão

entre suas massas e suas cargas elétricas, m/z . Se todas as cargas forem +1, então m/z será numericamente igual à massa. Se, por exemplo, um íon tiver carga +2, m/z será 1/2 da sua massa. O **espectro de massa** na Figura 21-1 apresenta a resposta do detector contra m/z e mostra quatro isótopos naturais dos íons Pb^+ . A área de cada pico é proporcional à abundância de cada isótopo. O Boxe 21-1 define a *massa nominal*, que é, geralmente, a massa considerada neste capítulo.

A Figura 21-2 mostra um **espectrômetro de massa de setor magnético**, onde um campo magnético permite que íons, com valores selecionados de m/z , saiam da fonte de íons e atinjam o detector.⁷ Moléculas no estado gasoso, entrando na parte superior da esquerda, são convertidas em íons (normalmente em íons positivos). Os íons formados são acelerados por um campo elétrico e expelidos na direção do tubo analisador, onde sofrem a ação de um campo magnético perpendicular à direção de propagação. O tubo é mantido sob alto vácuo ($\sim 10^{-5}$ Pa, $\sim 10^{-7}$ Torr), de modo a evitar que os íons sejam defletidos por colisões com moléculas do gás residual. O campo magnético deflete os íons na direção do detector, que se encontra na extremidade do tubo (veja Boxe 21-2). Os íons mais pesados não sofrem deflexão expressiva, enquanto os íons mais leves são bastante defletidos, e ambos não atingem o detector. O espectro de massa é obtido variando-se a intensidade do campo magnético.

Em um detector por *multiplicação de elétrons* (Figura 21-2),⁸ cada íon que alcança o detector dá origem a uma cascata de elétrons, da mesma maneira como um fóton promove uma cascata de elétrons em uma fotomultiplicadora (Figura 19-14). No multiplicador de elétrons, uma série de dinodos multiplica o número de elétrons por $\sim 10^5$ antes que eles alcancem o anodo onde a corrente é medida. O espectro de massa registra a corrente proveniente do detector em função do valor de m/z selecionado pelo campo magnético.

Os espectrômetros de massa podem detectar íons negativos por meio da troca das polaridades dos potenciais elétricos em que os íons são formados e detectados. Para a detecção de íons negativos, um *dinodo de conversão*, com um potencial positivo, é colocado antes do detector por multiplicação de elétrons. Quando bombardeado por íons negativos, esse dinodo libera íons positivos que são acelerados para dentro do multiplicador de elétrons, que amplifica o sinal.

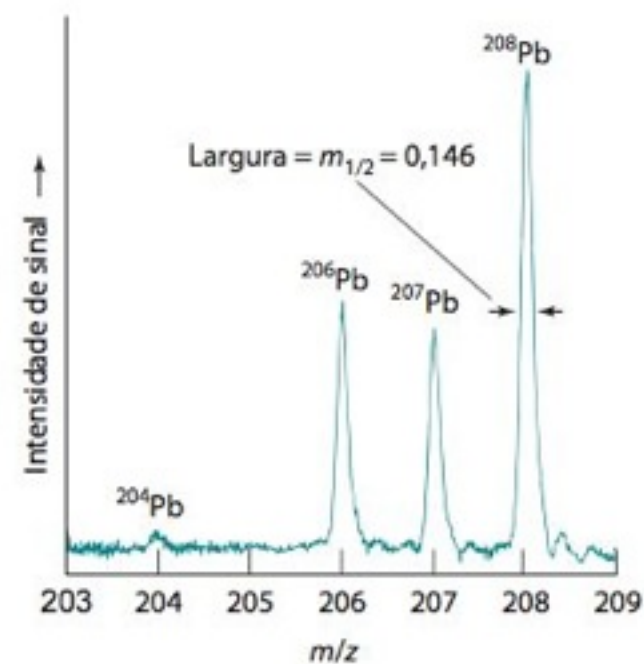


FIGURA 21-1 Espectro de massa mostrando isótopos naturais do Pb presentes como impurezas em uma amostra de latão. A variação das abundâncias isotópicas do Pb em fontes naturais leva a uma grande incerteza no valor de sua massa atômica ($207,2 \pm 0,1$) na tabela periódica. [De Y. Su, Y. Duan e Z. Jin, "Development and Evaluation of a Glow Discharge Microwave-Induced Plasma Tandem Source for Time-of-Flight Mass Spectrometry", *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5600.]

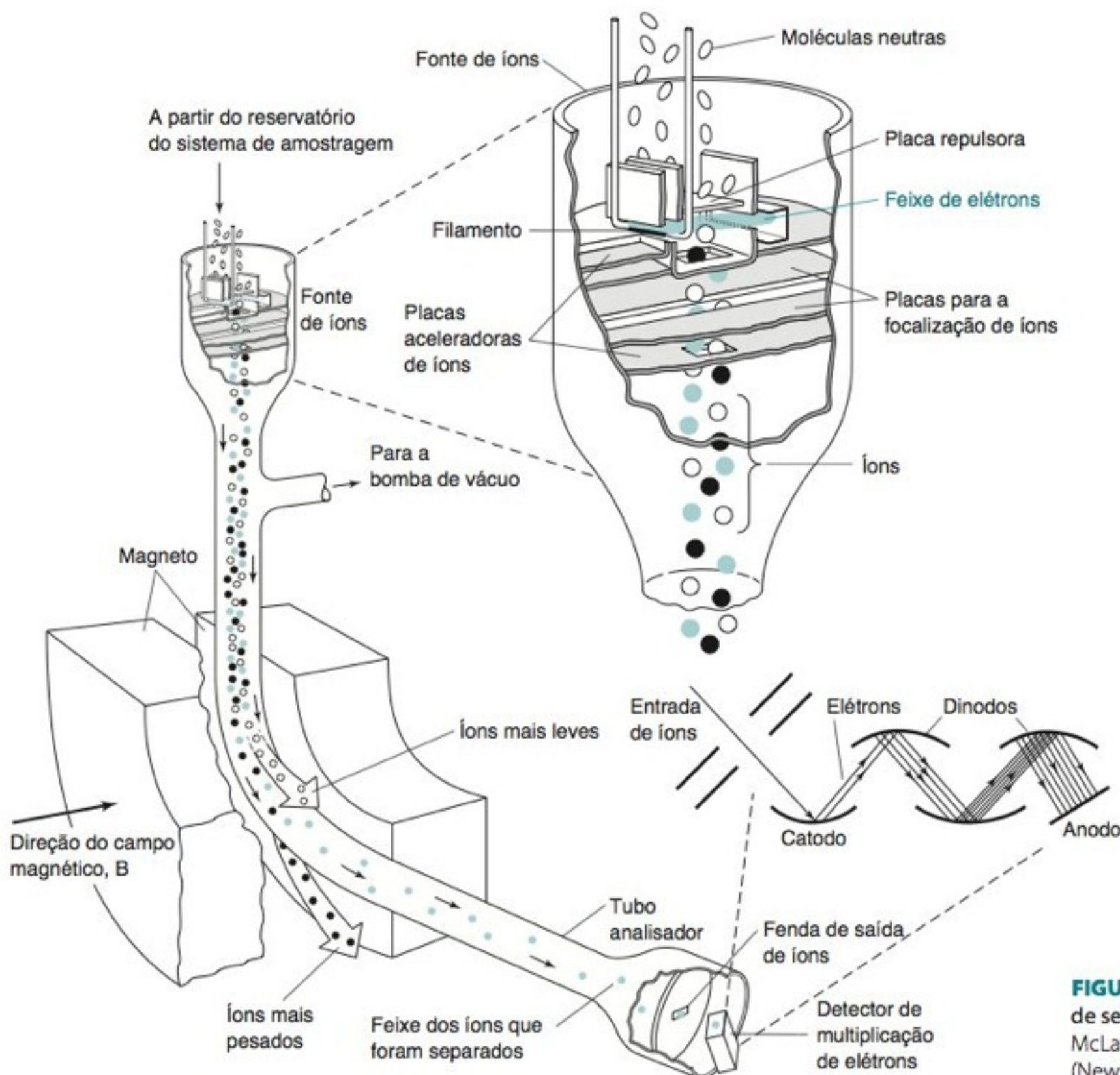


FIGURA 21-2 Espectrômetro de massa de setor magnético. [Adaptado de F. W. McLafferty, *Interpretation of Mass Spectra* (New York: Benjamin, 1966).]

BOXE 21-1 Massa Molecular e Massa Nominal

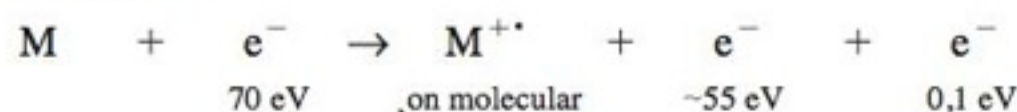
A **massa atômica** de um elemento é a média aritmética ponderada das massas dos isótopos desse elemento. O bromo é constituído por 50,69% de ^{79}Br , com uma massa de 78,918 34 Da (dáltons), e 49,31% de ^{81}Br , com uma massa de 80,916 29 Da. Portanto, sua massa atômica é $(0,5069)(78,918\,34) + (0,4931)(80,916\,29) = 79,904\text{ Da}$. A unidade de massa atômica é o dalton, Da, definida como 1/12 da massa do ^{12}C . Os espectrometristas de massa preferem usar o símbolo “u”, como sendo a “unidade de massa atômica unificada”. Da e u são sinônimos.

A **massa molecular** de uma molécula ou íon é a soma das massas atômicas que se encontram listadas na tabela periódica. Para o bromoetano, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, a massa molecular é $(2 \times 12,010\,7) + (5 \times 1,007\,94) + (1 \times 79,904) = 108,965$.

A **massa nominal** de uma molécula ou íon é a soma dos valores *inteiros* das massas dos isótopos mais abundantes de cada um dos átomos constituintes da molécula ou do íon. Para carbono, hidrogênio e bromo, os isótopos mais abundantes são ^{12}C , ^1H e ^{79}Br . Portanto, a massa nominal do $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ é $(2 \times 12) + (5 \times 1) + (1 \times 79) = 108$.

Ionização por Elétrons

As moléculas que entram na fonte de íons na Figura 21-2 são convertidas em íons através de **ionização por elétrons**. Os elétrons emitidos por um filamento aquecido (semelhante ao de uma lâmpada incandescente) são acelerados por meio de um potencial de 70 V, antes de interagirem com as moléculas que entram na fonte de íons. Algumas moléculas (M) do analito (~0,01%) absorvem energia na faixa de 12-15 elétron-volt ($1\text{ eV} = 96,5\text{ kJ/mol}$), suficiente para a ionização:



Praticamente todas as moléculas estáveis possuem um número par de elétrons. Quando um elétron é perdido, o cátion resultante, com um elétron desemparelhado, é representado como $\text{M}^{+\bullet}$, o **íon molecular**. Após a ionização, o íon $\text{M}^{+\bullet}$ normalmente possui energia residual interna suficiente (~1 eV) para que ele se fragmente.

Um pequeno potencial positivo aplicado na placa repulsora da fonte de íons empurra os íons na direção do tubo analisador, e um pequeno potencial nas placas de focalização de íons dá origem a um feixe focalizado. Um elevado potencial elétrico (~1 000-10 000 V), aplicado entre as placas de aceleração de íons, impõe uma alta velocidade aos íons quando eles são expelidos na parte inferior do canhão de íons.

A energia cinética de 70 eV dos elétrons é muito maior que a energia de ionização das moléculas que eles encontram. Considere o formaldeído na Figura 21-3, cujos orbitais

BOXE 21-2 Como Íons de Massas Diferentes São Separados por um Campo Magnético

A ionização através de elétrons, na fonte de íons do espectrômetro de massa da Figura 21-2, dá origem a íons positivos, $\text{M}^{+\bullet}$, com massas diferentes. Vamos admitir que a massa de um determinado íon seja m e que sua carga seja $+ze$ (onde e é o valor da carga do elétron em módulo). Quando o íon é acelerado através de uma diferença de potencial V , pelas placas aceleradoras de íons, ele adquire uma energia cinética igual à diferença de potencial elétrico:

$$\underset{\substack{\text{Energia cinética} \\ (v = \text{velocidade})}}{\frac{1}{2}mv^2} = \underset{\text{Energia potencial}}{zeV} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \quad (\text{A})$$

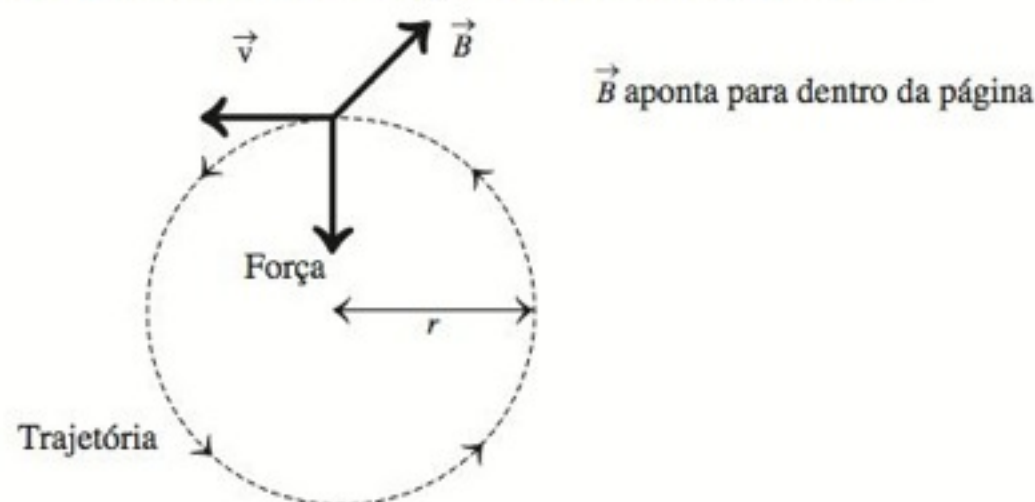
Um íon com carga ze e velocidade v deslocando-se perpendicularmente a um campo magnético B sofre a ação de uma força $zevB$, que é perpendicular tanto ao vetor velocidade quanto ao vetor campo magnético. Essa força deflete o íon através de uma trajetória circular de raio r . A força centrípeta (mv^2/r), necessária para defletir a partícula, é fornecida pelo campo magnético.

$$\underset{\text{Força centrípeta}}{\frac{mv^2}{r}} = \underset{\text{Força magnética}}{zevB} \Rightarrow v = \frac{zeBr}{m} \quad (\text{B})$$

Igualando as velocidades, a partir das Equações A e B obtém-se

$$\frac{zeBr}{m} = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \Rightarrow \frac{m}{z} = \frac{eB^2r^2}{2V} \quad (\text{C})$$

A Equação C nos mostra o raio da curvatura da trajetória descrita por um íon de massa m e carga z . O valor do raio de curvatura é fixado pela geometria de cada instrumento. Através da variação do potencial de aceleração, V , e do valor do campo magnético, B , pode-se selecionar que íons irão alcançar o detector. Normalmente, no processo de seleção, varia-se o valor de B e V é fixado em torno de 3 000 V. Tanto a transmissão de íons quanto a resposta do detector diminuem quando o valor de V diminui.



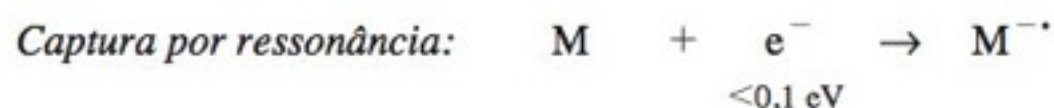
moleculares foram mostrados na Figura 17-12. O elétron que é mais facilmente retirado da molécula é proveniente de um orbital não ligante (“par isolado”) localizado no átomo de oxigênio, com uma energia de ionização de 11,0 eV. Para remover um elétron pi ligante da molécula de formaldeído neutra são necessários 14,1 eV, e, para essa mesma molécula, são necessários 15,9 eV para remover o elétron sigma ligante de maior energia.

A interação com um elétron de 70 eV de energia provavelmente removerá o elétron com a menor energia de ionização. O íon molecular resultante, M^{+} , pode ter uma quantidade de energia suficiente para se romper em fragmentos. Em consequência, no espectro de massa, o pico correspondente ao íon M^{+} será pequeno ou inexistente. O espectro de massa de ionização por elétrons, visto à esquerda da Figura 21-4, não apresenta o pico em $m/z = 226$, correspondente ao íon M^{+} . No lugar dele, existem picos em m/z igual a 197, 156, 141, 112, 98, 69 e 55, correspondentes a fragmentos provenientes do íon M^{+} . Esses picos fornecem indicações a respeito da estrutura da molécula. Uma busca feita por computador normalmente é usada para comparar o espectro de massa da amostra desconhecida com espectros semelhantes existentes em um banco de dados.¹⁰

Se diminuirmos a energia cinética dos elétrons na fonte de íons, por exemplo, para 20 eV, haverá uma produção menor de íons e, conseqüentemente, um nível de fragmentação menor. Provavelmente observaremos uma intensidade maior de íons moleculares. O valor de energia de 70 eV é normalmente o mais utilizado, pois produz padrões de fragmentação reproduzíveis, que podem ser comparados com espectros provenientes de bancos de dados.

O pico mais intenso de um espectro de massa é chamado de **pico base**. As intensidades dos demais picos, presentes no espectro, são expressas como uma porcentagem da intensidade do pico base. No espectro de ionização por elétrons na Figura 21-4, o pico base corresponde a um valor de m/z igual a 141.

Os elétrons com energia da ordem de 70 eV praticamente levam apenas à formação de produtos com carga positiva. Caso a energia seja menor, é possível a formação de íons negativos a partir de moléculas com afinidade eletrônica suficientemente grande:



A **ionização química** é uma técnica que produz menos fragmentação que a ionização por elétrons. Para termos uma ionização química, a câmara de ionização é preenchida com um gás reativo, como, por exemplo, metano, isobutano ou amônia, em uma pressão de ~100 Pa (~1 mbar, ~1 Torr). Elétrons com energia suficiente (100-200 eV) convertem o CH_4 em uma variedade de produtos reativos:

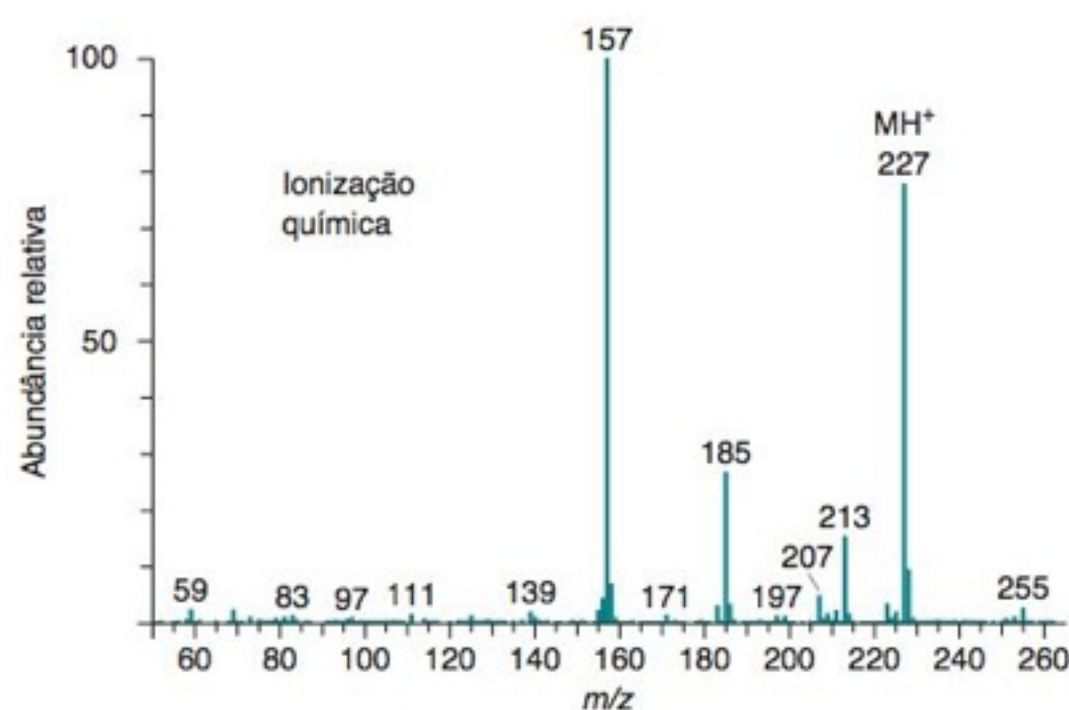
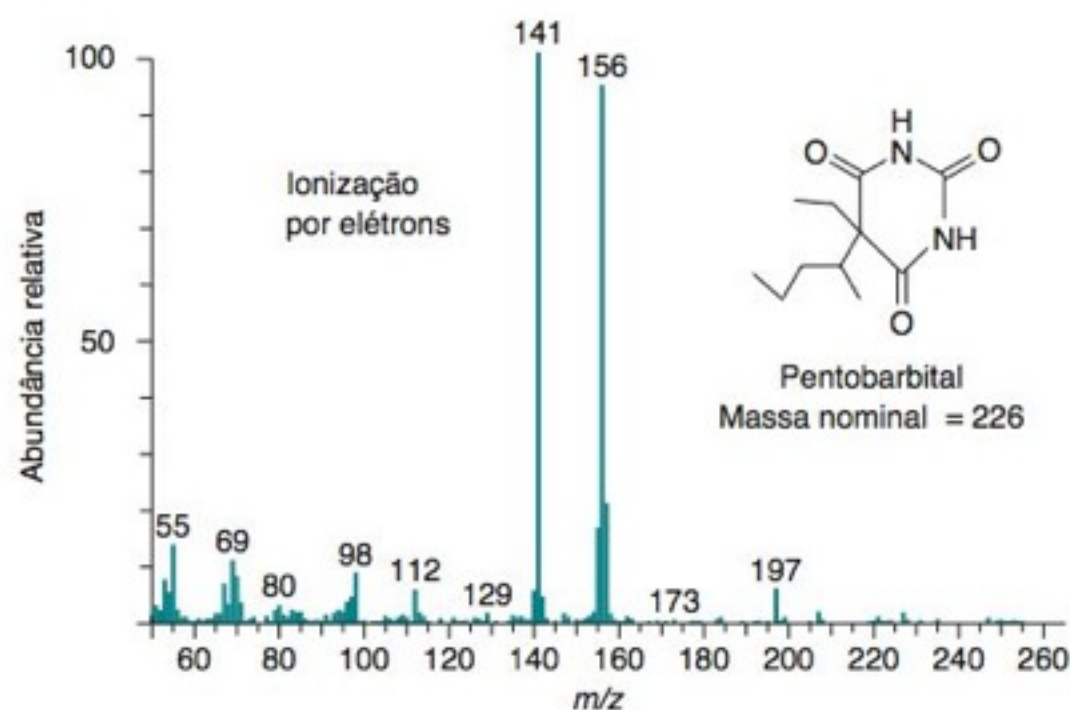
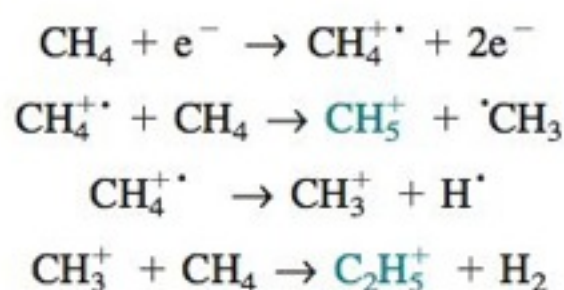


FIGURA 21-4 Espectros de massa do sedativo pentobarbital usando ionização por elétrons (esquerda) e ionização química (direita). O íon molecular (M^{+} , $m/z = 226$) não aparece na ionização por elétrons. O íon dominante no espectro por ionização química é o MH^{+} . O pico em $m/z = 255$ no espectro por ionização química é devido ao $M(C_2H_5)^{+}$. [Cortesia da Varian Associates, Sunnyvale, CA.]

Uma semelhança razoável entre o espectro de massa experimental e um espectro existente em um banco de dados de computador **não** é prova da estrutura molecular – é apenas uma indicação.⁹ Temos que ser capazes de interpretar a origem dos principais picos do espectro (e mesmo dos picos pequenos com um valor grande de m/z) com base na estrutura sugerida, e, antes de qualquer conclusão, devemos obter no mesmo instrumento um espectro parecido a partir de uma amostra autêntica da substância sugerida. Além disso, a amostra autêntica deve ter o mesmo tempo de retenção cromatográfica que a amostra desconhecida. Muitos isômeros produzem espectros de massa praticamente idênticos.

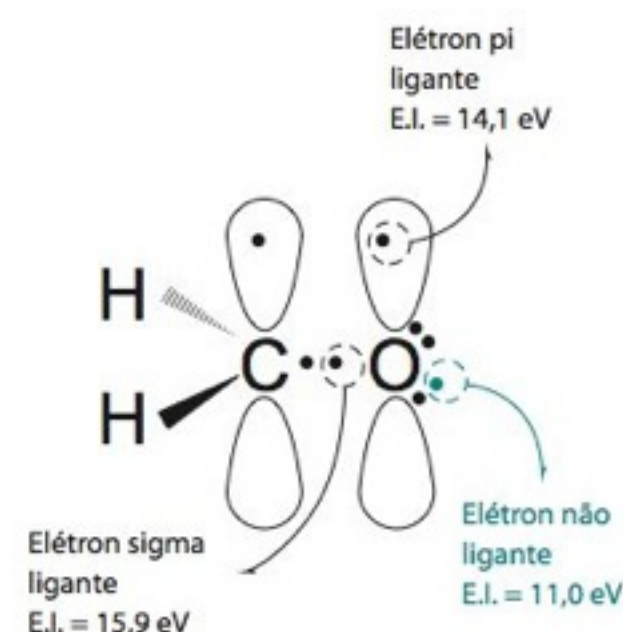
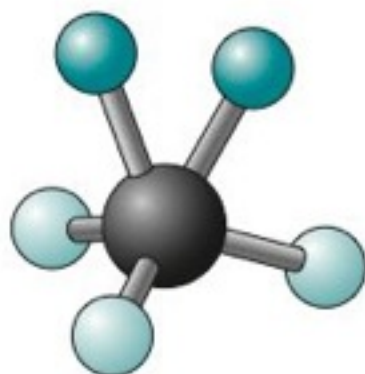


FIGURA 21-3 Energias de ionização (E.I.) dos elétrons de valência no formaldeído. [Dados de C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler e H. Basch, “Perfluoro Effects in Photoelectron Spectroscopy”, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1451.] A seguir temos os valores da energia da primeira ionização para diversas moléculas:

$CH_3CH_2CH_2CH_3$	10,6 eV (sigma)
$CH_2=CHCH_2CH_3$	9,6 eV (pi)
$(CH_3CH_2)_2\ddot{O}$	9,6 eV (não ligante)
	8,6 eV (não ligante)
	9,2 eV (pi)



O CH_5^+ é descrito como um tripé de CH_3 com uma unidade adicional de H_2 . A ligação $[\text{H}-\text{C}-\text{H}]$ é mantida coesa por dois elétrons distribuídos entre três átomos. Os átomos da unidade de H_2 rapidamente trocam de posição com os átomos da unidade de CH_3 .¹¹

O íon molecular, M^{++} , pode ser formado a partir de reações como



A espécie MH^+ é chamada de *molécula protonada*, não de íon molecular.

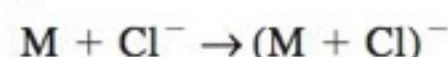
A espécie CH_5^+ é um potente doador de prótons que reage com o analito produzindo a *molécula protonada* MH^+ , que é, normalmente, o íon mais abundante no espectro de massa por ionização química.



No espectro de massa por ionização química à direita na Figura 21-4, o MH^+ em m/z 227 é o segundo pico mais intenso, e existem menos fragmentos do que no espectro obtido através da ionização por elétrons.

Amônia e isobutano são usados no lugar do metano para reduzir a fragmentação do MH^+ . Esses reagentes se ligam mais fortemente ao H^+ do que o CH_4 , fornecendo menos energia para o MH^+ quando um próton é transferido do reagente protonado para a espécie M . O NO^+ é um reagente moderado e versátil, produzido a partir da ação radioativa do ^{210}Po sobre o NO .¹²

Entre os reagentes de ionização química com carga negativa, incluem-se O_2^- , F^- e SF_6^- .¹² Ânions em solução como Cl^- e OH^- podem produzir íons negativos em um espectro de massa por meio de reações do tipo



Poder de Resolução

Os espectros de massa na Figura 21-4 são gráficos de barras feitos em computador. Por outro lado, a Figura 21-1 mostra o sinal de um detector real. Cada pico de um espectro de massa tem uma largura que limita quão próximos dois picos podem estar espaçados e ainda serem resolvidos. Se dois picos estão muito próximos, eles aparecem como sendo um único pico.

Quanto maior for o **poder de resolução** do espectrômetro de massa, melhor será a sua capacidade em separar dois picos que correspondem a valores de massas semelhantes.

A expressão $m/m_{1/2}$ dá um valor duas vezes maior que $m/\Delta m$ para o poder de resolução.

$$\text{Poder de resolução} = \frac{m}{\Delta m} \quad \text{ou} \quad \frac{m}{m_{1/2}} \quad (21-1)$$

Figura 21-5a

Figura 21-5b

Resolução é a menor diferença nos valores de m/z que pode ser detectada sob a forma de picos separados, e deve ser informada junto com o valor de m/z que está sendo medido. Exemplos: " $\Delta m = 0,1$ em $m/z = 1\,000$ ", ou " $\Delta m = 0,1$ em toda a escala de m/z ." O poder de resolução é um número grande, enquanto a resolução é um número pequeno.

em que m é o menor valor de m/z . O denominador é definido de duas maneiras diferentes. Na Figura 21-5a, o denominador é a separação entre os dois picos (Δm), quando a superposição em suas bases tiver uma altura correspondente a 10% da altura do pico. O poder de resolução na Figura 21-5a é $m/\Delta m = 500/1,00 = 5,00 \times 10^2$. Na Figura 21-5b, o denominador é $m_{1/2}$, a largura do pico em sua meia altura, que é 0,481 Da (dálton; veja Boxe 21-1). Por essa definição, o poder de resolução é $m/m_{1/2} = 500/0,481 = 1,04 \times 10^3$ para os mesmos dois picos. A Figura 21-5c nos mostra que, quando a expressão $m/m_{1/2}$ dá um poder de resolução de $5,00 \times 10^2$, dois picos em $m/z = 500$ e $m/z = 501$ estão apenas ligeiramente distinguíveis entre si. De maneira geral, devemos sempre especificar que definição foi utilizada para expressar o poder de resolução.

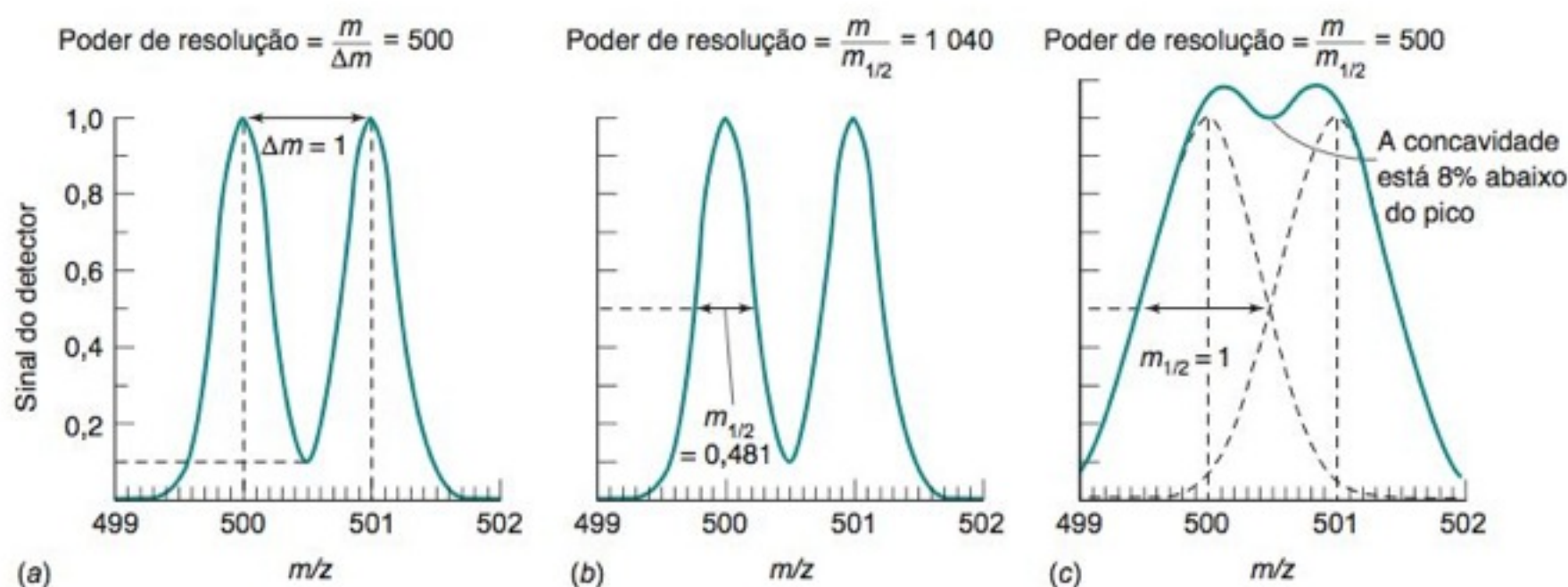


FIGURA 21-5 Poder de resolução. (a) Por uma das definições, o poder de resolução é $m/\Delta m = 500/1 = 500$. (b) Por uma segunda definição, o poder de resolução para o mesmo par de picos é $m/m_{1/2} = 500/0,481 = 1\,040$. (c) Usando-se a segunda definição, dois picos, em valores de m/z iguais a 500 e 501, estão apenas ligeiramente distinguíveis entre si se o poder de resolução for igual a 500.

EXEMPLO Poder de Resolução

A partir do pico do ^{208}Pb na Figura 21-1, determine o poder de resolução utilizando a expressão $m/m_{1/2}$.

Solução A largura a meia altura é 0,146 unidade m/z . Portanto

$$\text{Poder de resolução} = \frac{m}{m_{1/2}} = \frac{208}{0,146} = 1,42 \times 10^3$$

Um instrumento, com um poder de resolução igual a $1,42 \times 10^3$, permite uma boa separação entre picos com valores de m/z em torno de 200, mas dá uma separação que praticamente não é percebida na região de valores de m/z em torno de 1 420.

Teste a Você Mesmo Determine o poder de resolução por meio da expressão $m/m_{1/2}$ utilizando o pico de ^{31}P na Figura 21-9. (**Resposta:** $m/m_{1/2} = 30,974 \text{ Da}/0,003 \text{ Da} = 9\,400$)

21-2 Oh, Espectro de Massa, Fale Comigo!*

Cada espectro de massa tem uma história para contar. O íon molecular M^{+} nos informa qual a massa molecular de uma amostra desconhecida. Infelizmente, com a técnica de ionização por elétrons, alguns compostos não exibem um íon molecular, pois o M^{+} se fragmenta com muita facilidade. Entretanto, os fragmentos fornecem valiosas indicações sobre a estrutura da amostra desconhecida. Para determinarmos a massa molecular, podemos obter um espectro de massa por ionização química, que normalmente tem um pico forte para o MH^{+} .

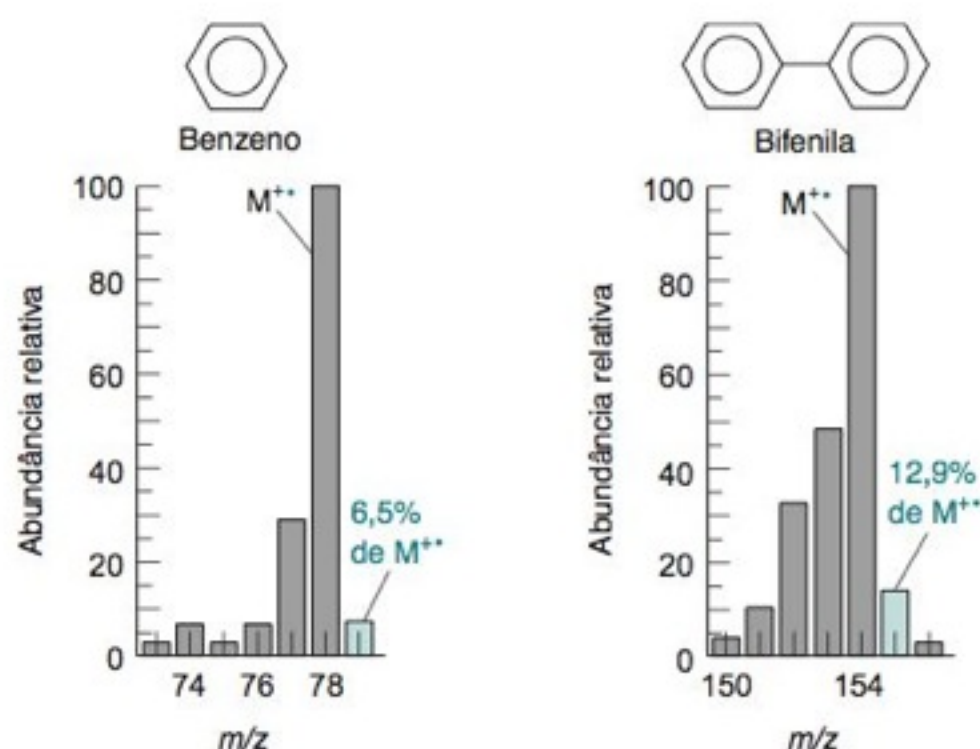
Uma maneira prática para estabelecermos a composição de íons moleculares é a **regra do nitrogênio**: Se um composto apresenta um número ímpar de átomos de nitrogênio, além de um número qualquer de átomos de C, H, halogênios, O, S, Si e P, então M^{+} terá uma massa nominal ímpar. Para um composto com um número par de átomos de nitrogênio (0, 2, 4 etc.), M^{+} terá uma massa nominal par. Um íon molecular com m/z igual a 128 poderá ter 0 ou 2 átomos de nitrogênio, mas não 1 átomo de nitrogênio.

Íons Moleculares e Composições Isotópicas

A ionização por elétrons de compostos aromáticos (aqueles que têm anéis benzênicos) costuma produzir uma intensidade significativa para o pico correspondente ao íon molecular M^{+} . Nos espectros do benzeno e da bifenila, vistos na Figura 21-6, o pico M^{+} é o pico base (o mais intenso).

O pico seguinte de massa maior, o $M+1$, fornece informações a respeito da composição molecular da amostra. A Tabela 21-1 apresenta as abundâncias naturais de vários isótopos. Para o carbono, 98,93% dos átomos são ^{12}C e 1,07% são ^{13}C . A razão entre os dois isótopos é $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,07/98,93 = 0,0108$. Praticamente todo o hidrogênio é ^1H , com 0,012% sendo ^2H . Aplicando-se os fatores da Tabela 21-1 em um composto com a composição C_nH_m , a intensidade do pico $M+1$ deve ser

$$\text{Intensidade do pico } M+1 \text{ relativa ao íon molecular para o } \text{C}_n\text{H}_m: \quad \text{Intensidade} = \underbrace{n \times 1,08\%}_{\text{Contribuição do } ^{13}\text{C}} + \underbrace{m \times 0,012\%}_{\text{Contribuição do } ^2\text{H}} \quad (21-2)$$



Embora escrevamos o íon molecular como M^{+} , iremos usar a notação $M+1$ e $M-29$ para os outros picos, sem indicarmos a carga positiva. O pico $M+1$ se refere a um íon com uma massa uma unidade maior do que o M^{+} .

FIGURA 21-6 Espectros de massa por ionização por elétrons (70 eV) da região do íon molecular do benzeno (C_6H_6) e da bifenila ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$). [A partir de NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database.¹⁰]

TABELA 21-1 Isótopos de elementos químicos selecionados

Elemento	Número de massa	Massa (Da) ^a	Abundância (atom%) ^b	Elemento	Número de massa	Massa (Da) ^a	Abundância (atom%) ^b
Próton	1	1,007 276 467	—	Cl	35	34,968 85	75,78
Nêutron	1	1,008 664 916	—		37	36,965 90	24,22
Elétron	—	0,000 548 580	—	Ar	36	35,967 55	0,336
H	1	1,007 825	99,988		38	37,962 73	0,063
	2	2,014 10	0,012		40	39,962 38	99,600
B	10	10,012 94	19,9	Fe	54	53,939 61	5,845
	11	11,009 31	80,1		56	55,934 94	91,754
C	12	12 (exato)	98,93		57	56,935 40	2,119
	13	13,003 35	1,07		58	57,933 28	0,282
N	14	14,003 07	99,632	Br	79	78,918 34	50,69
	15	15,000 11	0,368		81	80,916 29	49,31
O	16	15,994 91	99,757	I	127	126,904 47	100
	17	16,999 13	0,038	Hg	196	195,965 81	0,15
	18	17,999 16	0,205		198	197,966 75	9,97
F	19	18,998 40	100		199	198,968 26	16,87
Si	28	27,976 93	92,230		200	199,968 31	23,10
	29	28,976 49	4,683		201	200,970 29	13,18
	30	29,973 77	3,087		202	201,970 63	29,86
P	31	30,973 76	100		204	203,973 48	6,87
S	32	31,972 07	94,93	Pb	204	203,973 03	1,4
	33	32,971 46	0,76		206	205,974 45	24,1
	34	33,967 87	4,29		207	206,975 88	22,1
	36	35,967 08	0,02		208	207,976 64	52,4

a. 1 dälton (Da) $\equiv 1/12$ da massa do $^{12}\text{C} = 1,660\,538\,782\,(83) \times 10^{-27}$ kg (a partir de <http://physics.nist.gov/constants>, junho 2004). Massas dos núclídeos a partir de G. Audi, A. H. Wapsta e C. Thibault, Nucl. Phys. **2003**, A729, 337, encontrado em www.nndc.bnl.gov/masses, junho 2004. Esta referência fornece mais algarismos significativos para as massas atômicas do que são citados nesta tabela.

b. A abundância indica aquilo que é encontrado na natureza. Entretanto, variações significativas são observadas. Por exemplo, a quantidade de ^{18}O em substâncias naturais foi encontrada na faixa entre 0,188% e 0,222% de átomos. A última lista de abundâncias isotópicas, que é ligeiramente diferente desta tabela, pode ser encontrada em J. K. Böhlke et al., "Isotopic Compositions of the Elements, 2001", J. Phys. Chem. Ref. Data **2005**, 34, 57.

Para o benzeno, C_6H_6 , o pico M^+ é observado em $m/z = 78$. A intensidade prevista em $m/z = 79$ é $6 \times 1,08 + 6 \times 0,012 = 6,55\%$ da abundância do M^+ . A intensidade observada na Figura 21-6 é 6,5%. Uma intensidade situada no intervalo de $\pm 10\%$ do valor esperado (nesse caso entre 5,9 e 7,2) está dentro da precisão dos espectrômetros de massa de uso comum. Para a bifenila ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$), fazemos a previsão que a intensidade de $\text{M}+1$ deve ser $12 \times 1,08 + 10 \times 0,012 = 13,1\%$ da intensidade do íon molecular M^+ . O valor observado é 12,9%.

TABELA 21-2 Fatores de abundância isotópica (%) para a interpretação de espectros de massa

Elemento	X+1	X+2	X+3	X+4	X+5	X+6
H	0,012n					
C	1,08n	0,005 8n(n - 1)				
N	0,369n					
O	0,038n	0,205n				
F	0					
Si	5,08n	3,35n	0,170n(n - 1)	0,056n(n - 1)		
P	0					
S	0,801n	4,52n	0,036n(n - 1)	0,102n(n - 1)		
Cl	—	32,0n	—	5,11n(n - 1)	—	0,544n(n - 1)(n - 2)
Br	—	97,3n	—	47,3n(n - 1)	—	15,3n(n - 1)(n - 2)
I	0					

EXEMPLO: Para um pico em $m/z = X$ para uma substância contendo n átomos de carbono, a intensidade do carbono em X+1 é $n \times 1,08\%$ da intensidade em X. A intensidade em X+2 é $n(n - 1) \times 0,005 8\%$ da intensidade em X. As contribuições dos isótopos de outros átomos presentes no íon são aditivas.

EXEMPLO Escutando um Espectro de Massa

No espectro por ionização química do pentobarbital na Figura 21-4, suspeita-se que o pico de maior intensidade no final do espectro de massa, em $m/z = 227$, é o MH^+ . Se isso for verdade, a massa nominal de M é 226. Pela regra do nitrogênio, uma molécula com uma massa par deve ter um número par de átomos de nitrogênio. Se for conhecido, a partir da análise elementar, que o composto contém apenas C, H, N e O, quantos átomos de carbono podemos supor como presentes na molécula?

Solução O pico em $m/z = 228$ tem 12,0% da altura do pico em $m/z = 227$. A Tabela 21-2 nos informa que n átomos de carbono contribuirão com $n \times 1,08\%$ da intensidade em $m/z = 228$ a partir do ^{13}C . As contribuições a partir do 2H e do ^{17}O são pequenas. O ^{15}N faz uma contribuição maior, mas certamente existem poucos átomos de nitrogênio no composto. Nossa primeira estimativa é

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{\text{intensidade do pico observado para } M+1}{\text{contribuição por átomo de carbono}} = \frac{12,0\%}{1,08\%} = 11,1 \approx 11$$

A composição verdadeira de MH^+ em $m/z = 227$ é $C_{11}H_{19}O_3N_2$. Usando os fatores da Tabela 21-2, a intensidade teórica em $m/z = 228$ é

$$\text{Intensidade} = \underbrace{11 \times 1,08\%}_{^{13}C} + \underbrace{19 \times 0,012\%}_{^2H} + \underbrace{3 \times 0,038\%}_{^{17}O} + \underbrace{2 \times 0,369\%}_{^{15}N} = 13,0\%$$

A intensidade teórica calculada encontra-se dentro de uma incerteza de 10% em relação ao valor observado de 12,0%.

Teste a Você Mesmo Um composto com pico base em $m/z = 117$ apresenta um pico em $m/z = 118$ com intensidade relativa de 9,3%. Existe um número par ou ímpar de átomos de nitrogênio? Quantos átomos de carbono existem na fórmula? (**Resposta:** número ímpar de átomos de N; 8 átomos de C. Não pode haver 9 átomos de C porque a massa do grupo C_9N é 122 Da, que é maior do que 117 Da.)

Na Figura 21-7, vemos que íons contendo Cl ou Br têm picos isotópicos distintos.¹⁶ No espectro de massa do 1-bromobutano na Figura 21-8, o aspecto dos dois picos, praticamente iguais em $m/z = 136$ e $m/z = 138$, é uma forte indicação que o íon molecular contém um átomo de Br. O fragmento em $m/z = 107$ se encontra próximo a um pico semelhante em $m/z = 109$, um forte indicativo de que o íon fragmentado contém Br. O Boxe 21-3 descreve outras informações que podem ser obtidas a partir de razões isotópicas.

Espectrometria de Massa de Alta Resolução

Um íon em $m/z = 84$ pode corresponder a várias composições elementares, como, por exemplo, $C_5H_8O^+ = 84,056\,96$ Da ou $C_6H_{12}O^+ = 84,093\,35$ Da. Podemos determinar qual a composição correta, se o espectrômetro tiver a capacidade de distinguir diferenças de massas suficientemente pequenas. Com um *espectrômetro de massa de dupla focalização*, um *espectrômetro de massa de tempo de voo*, um *espectrômetro de massa orbitrap* ou um *espectrômetro de massa por ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier* (Seção 21-3) podemos discernir íons que diferem de 0,001 (ou menos) em m/z igual a 100. A Figura 21-9 mostra um espectro de massa de alta resolução, onde podemos distinguir $^{31}P^+$, $^{15}N^{16}O^+$ e $^{14}N^{16}OH^+$, todos estes íons com massa nominal igual a 31.

Massas previstas a partir da Tabela 21-1 e massas observadas por espectrometria de massa de alta resolução:

$C_5H_8O^{+ \cdot}$:	
5C	$5 \times 12,000\,00$
8H	$+8 \times 1,007\,825$
1O	$+1 \times 15,994\,91$
$-e^-$	$-1 \times 0,000\,55$
	<hr/>
	84,056 96
observada: ¹⁷	84,059 1
$C_6H_{12}O^{+ \cdot}$:	
6C	$6 \times 12,000\,00$
12H	$12 \times 1,007\,825$
$-e^-$	$-1 \times 0,000\,55$
	<hr/>
	84,093 35
observada: ¹⁷	84,093 9

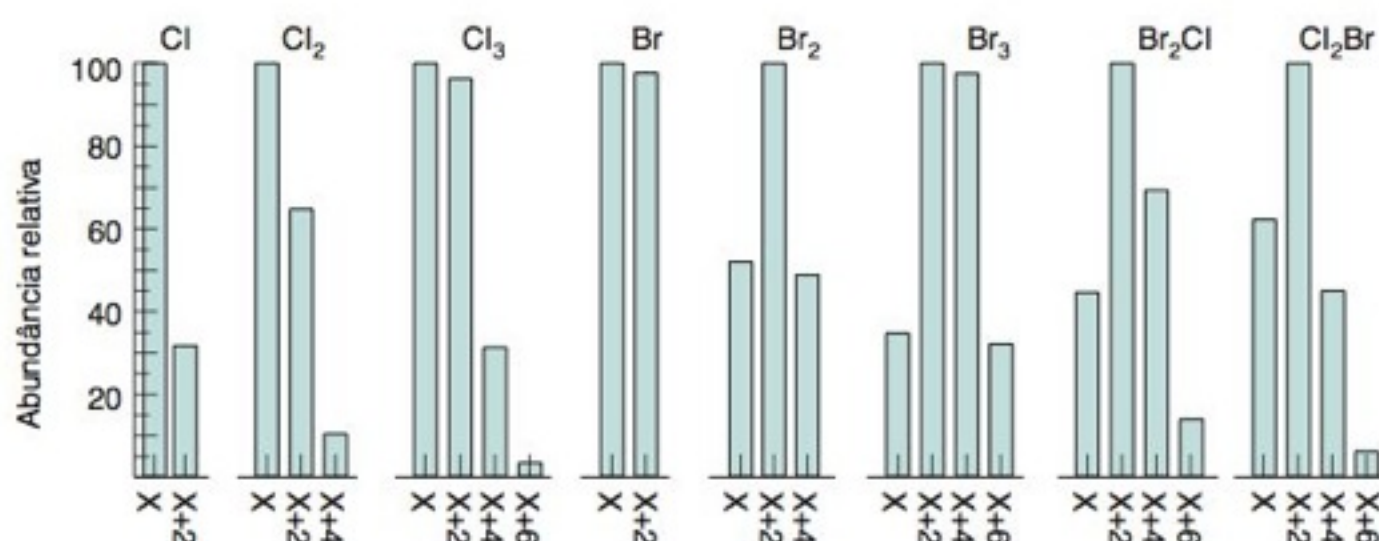


FIGURA 21-7 Distribuições isotópicas calculadas para espécies contendo Cl e Br.

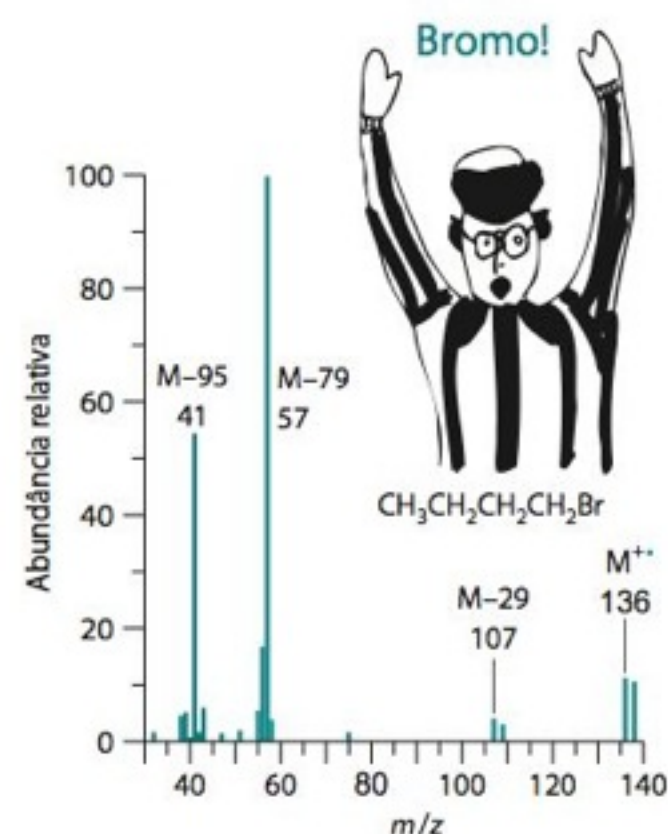


FIGURA 21-8 Espectro de massa do 1-bromobutano por ionização por elétrons (70 eV). [De A. Illies, P. B. Shevlin, G. Childers, M. Peschke e J. Tsai, "Mass Spectrometry for Large Undergraduate Laboratory Sections", *J. Chem. Ed.* 1995, 72, 717. Revisto por Maddy Harris.]

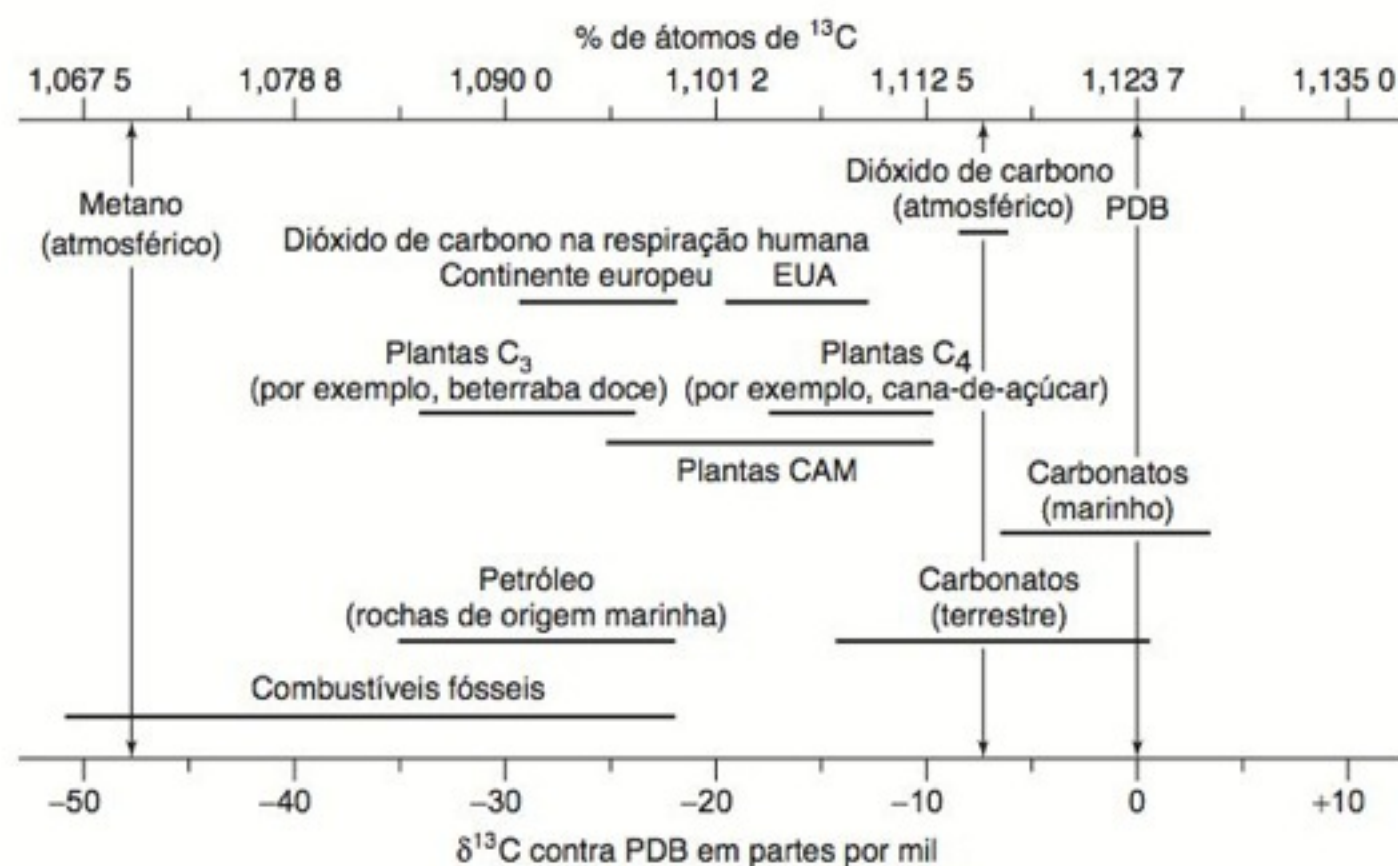
O início do Capítulo 23 descreve a análise de colesterol em ossos humanos antigos por *espectrometria de massa por razão isotópica*.¹³ Um composto, eluído de uma coluna de cromatografia gasosa, passa através de um forno de combustão que contém um catalisador metálico (por exemplo, CuO/Pt a 820°C) para oxidar os compostos orgânicos a CO₂. A H₂O, subproduto de combustão, é removida pela passagem por um tubo de fluorocarboneto Nafion (Figura 16-30). A água consegue se difundir através da membrana, mas os outros produtos de combustão são retidos. O CO₂ entra então em um espectrômetro de massa, que monitora os íons com $m/z = 44$ (¹²CO₂) e $m/z = 45$ (¹³CO₂). O instrumento possui dois detectores, cada um deles exclusivamente dedicado à monitoração de cada um dos íons.

O carbono natural é constituído por 98,9% de ¹²C e 1,1% de ¹³C. O gráfico a seguir mostra valores pequenos e consistentes de

variação no ¹³C proveniente de fontes naturais. O padrão usado para medir razões isotópicas de carbono é o carbonato de cálcio proveniente da formação de belemnita Pee Dee (uma concha fóssil, cuja sigla em inglês é PDB) na Carolina do Sul (EUA). Este material apresenta uma razão isotópica $R_{PDB} = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,011\,237_2$. (A composição é exata para 4 algarismos significativos, mas para pequenas diferenças é necessário uma precisão de 6 algarismos significativos.) A escala de $\delta^{13}\text{C}$ expressa pequenas variações nas composições isotópicas:

$$\delta^{13}\text{C} \text{ (partes por mil, \%)} = 1\,000 \left(\frac{R_{\text{amostra}} - R_{\text{PDB}}}{R_{\text{PDB}}} \right)$$

O valor de $\delta^{13}\text{C}$ de materiais de origem natural fornece informações sobre suas origens biológicas e geográficas.^{14,15}



Variações no valor do teor de ¹³C em materiais de origem natural. C₃, C₄ e CAM são tipos de plantas com metabolismos diferentes, o que leva a uma diferente incorporação de ¹³C. [Adaptado de W. Meier-Augenstein, *LCGC* 1997, 15, 244.]

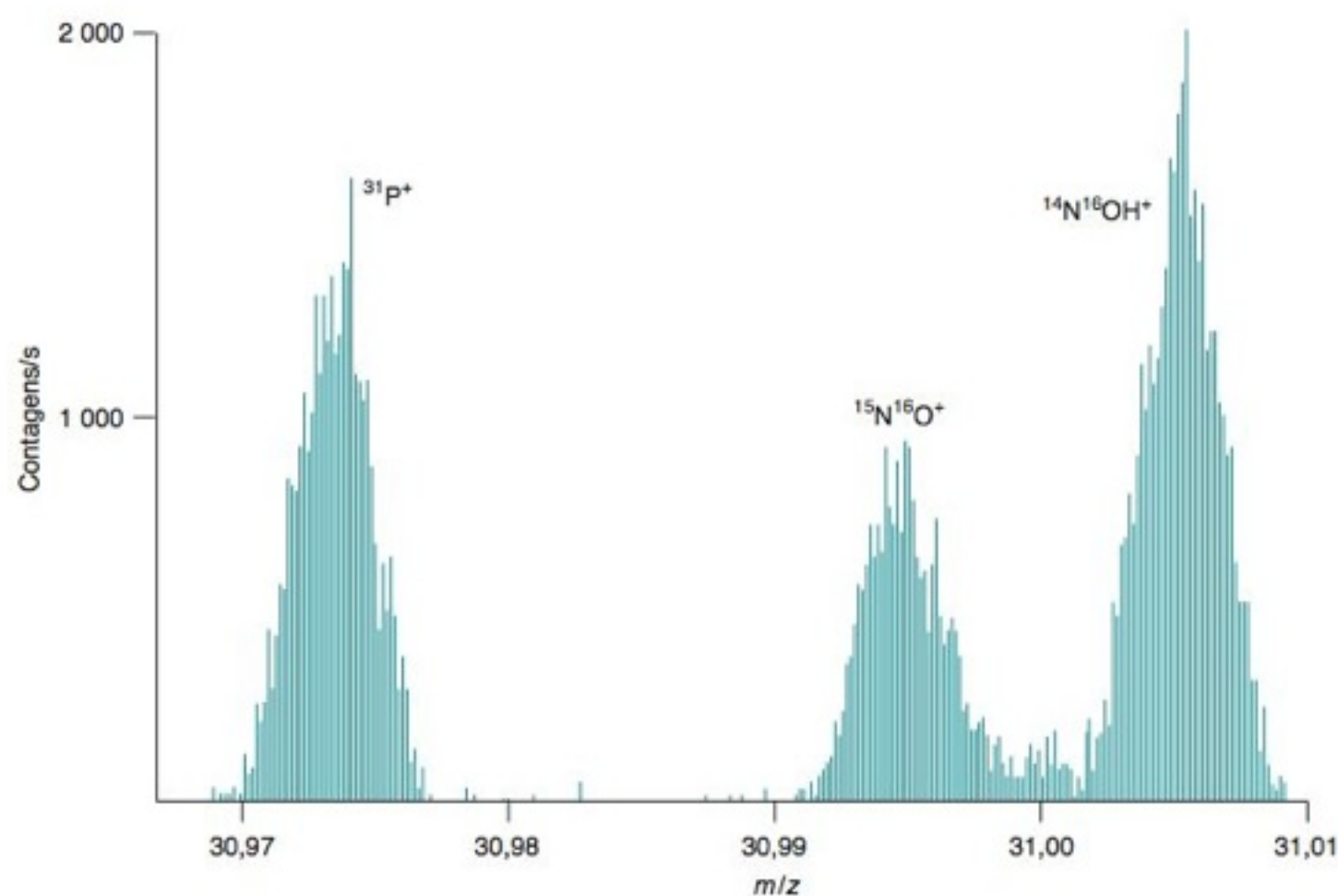


FIGURA 21-9 Espectro de massa feito a partir de um espectrômetro de setor magnético de alta resolução de dupla focalização mostrando a diferenciação entre ³¹P⁺, ¹⁵N¹⁶O⁺ e ¹⁴N¹⁶OH⁺ com uma resolução de $m/\Delta m = 4\,000$. O espectro é um gráfico de barras relacionando as contagens por segundo do detector para cada incremento de m/z . [De J. S. Becker, S. F. Boulyga, C. Pickhardt, J. Becker, S. Buddrus e M. Przybylski, "Determination of Phosphorus in Small Amounts of Proteins Samples by ICP-MS", *Anal. Bioanal. Chem.* 2003, 375, 561.]

Para garantir medidas exatas de massas, os espectrômetros são calibrados com compostos como o perfluoroquerosene ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$) ou o perfluorotributilamina ($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{N})$). Em espectros de alta resolução, as massas exatas de fragmentos de fluorocarbonetos são ligeiramente menores que as dos íons contendo C, H, O, N e S. Em trabalhos de alta resolução, os padrões devem ser medidos conjuntamente com a amostra desconhecida.

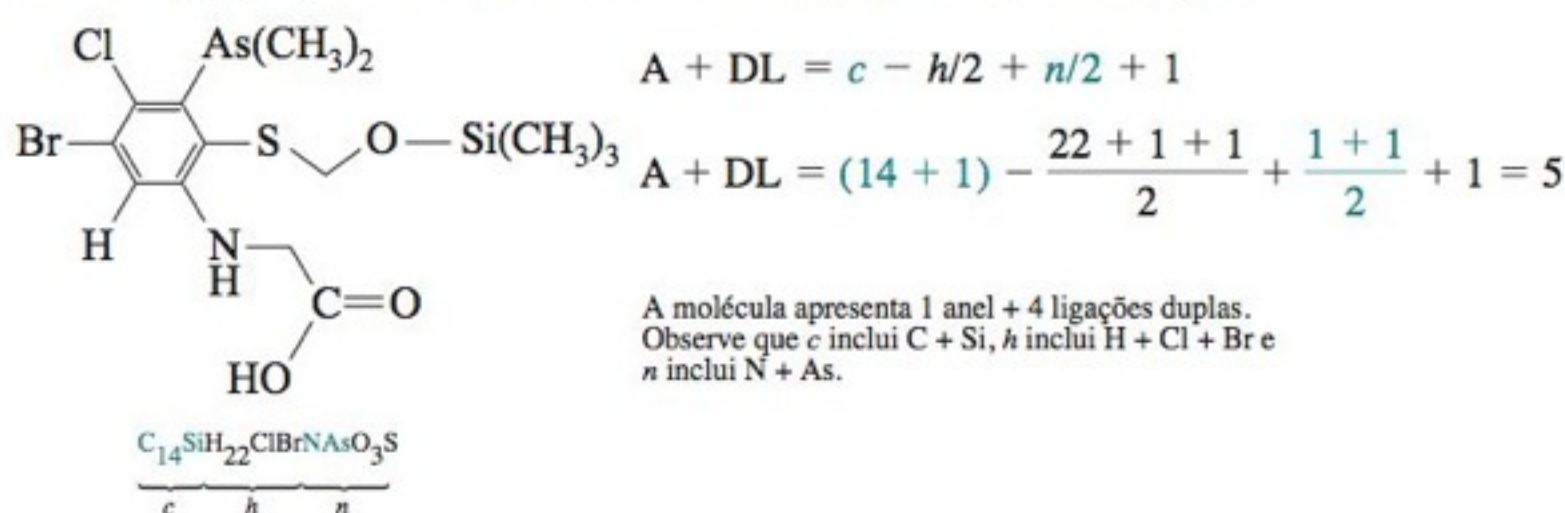
Anéis + Duplas Ligações

Se conhecemos a composição de um íon molecular e desejamos propor a sua estrutura, podemos utilizar uma equação bastante prática, que permite calcular o **número de anéis + duplas ligações** ($A + DL$), em uma molécula

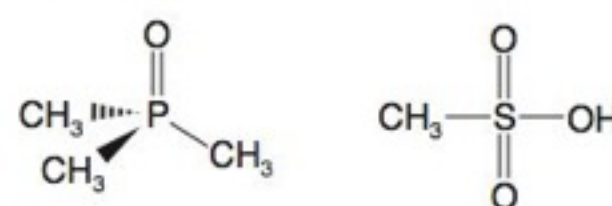
Fórmula para anéis +
duplas ligações:

$$A + DL = c - h/2 + n/2 + 1 \quad (21-3)$$

em que c é o número de átomos do Grupo 14 (C, Si etc., onde todos fazem 4 ligações), h é o número de átomos de (H + halogênios), que fazem 1 ligação, e n o número de átomos do Grupo 15 (N, P, As etc., que fazem 3 ligações). Os elementos do Grupo 16 (O, S etc., que fazem 2 ligações) não entram na fórmula. A seguir, vemos um exemplo:



Se o P faz mais de 3 ligações ou se o S faz mais de 2 ligações, então a Equação 21-3 não inclui essas ligações adicionais. Exemplos que não seguem a Equação 21-3:



Identificando o Pico Correspondente ao Íon Molecular

A Figura 21-10 mostra espectros de massa de isômeros com a composição elementar $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, obtidos através de ionização por elétrons. O pico correspondente ao íon molecular, M^{+} , encontra-se marcado por um triângulo sólido em $m/z = 100$.

Se esses espectros forem obtidos a partir de amostras desconhecidas, como saberíamos se o pico em $m/z = 100$ corresponde ao íon molecular? Apresentamos a seguir algumas orientações úteis nessa investigação:

1. O pico correspondente a M^{+} deve ser o de maior valor de m/z entre os picos “significativos” do espectro que não podem ser atribuídos a isótopos ou ruído de fundo. O “ruído de fundo” pode surgir devido ao óleo da bomba de vácuo no espectrômetro de massa ou à fase estacionária de uma coluna para cromatografia gasosa. É necessário experiência para identificar esses diferentes tipos de sinais. Na ionização por elétrons, a intensidade do pico do íon molecular geralmente não é maior que 5-20% do pico base e não pode representar mais do que 1% de todos os outros íons presentes.
2. As intensidades dos picos isotópicos $M+1$, $M+2$ etc. devem ser consistentes com a fórmula química proposta.

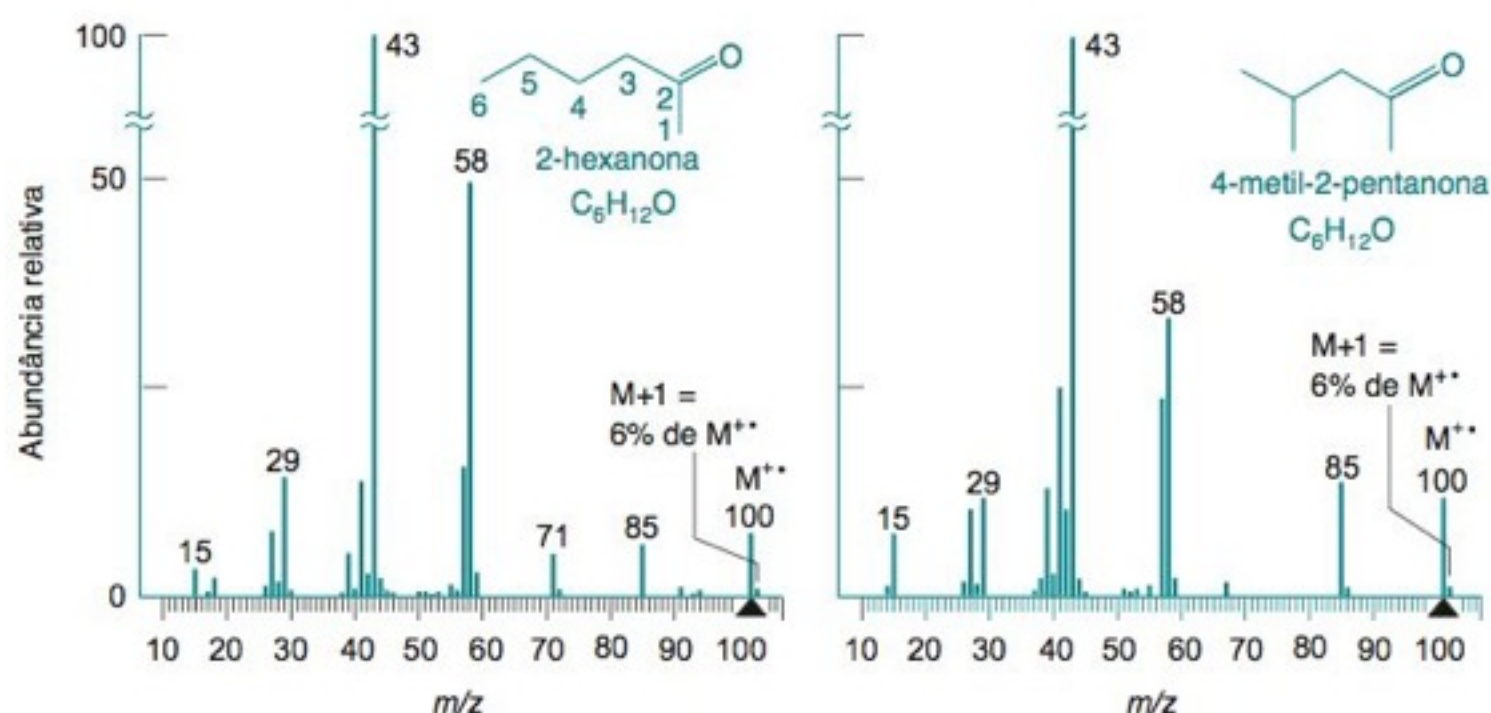


FIGURA 21-10 Espectros de massa de duas cetonas isoméricas com a composição $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, obtidos através de ionização por elétrons (70 eV). [A partir de NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database.¹⁰]

O pequeno pico em $m/z = 86$ não significa uma perda de 14 Da do $M^{+•}$. Ele é o pico do par isotópico com ^{13}C em $m/z = 85$.

Não observamos evidências em $M+1$, $M+2$ e $M+3$ de que existam os elementos Cl, Br, Si ou S.

Desafio Quais seriam as intensidades observadas em $M+2$ e $M+3$ se existisse um átomo de Cl, de Br, de Si, ou de S na molécula?

$$A + DL = c - h/2 + n/2 + 1 \\ = 6 - 12/2 + 0 + 1 = 1$$

- O pico para o fragmento mais pesado não deve corresponder a uma improvável perda de massa de $M^{+•}$. É raro encontrarmos uma perda de massa na faixa de 3-14 ou 21-25 Da. Perdas comuns de massas incluem 15 Da (CH_3), 17 Da (OH ou NH_3), 18 Da (H_2O), 29 Da (C_2H_5), 31 Da (OCH_3), 43 Da (CH_3CO ou C_3H_7) e muitas outras. Se considerarmos que $m/z = 150$ corresponde a $M^{+•}$ e, no entanto, encontrarmos um pico significativo em $m/z = 145$, então a atribuição de $M^{+•}$ não estará correta, pois a perda de massa de 5 Da é muito pouco provável. Por outro lado, os dois picos podem corresponder a íons de compostos diferentes ou a fragmentos de um composto cuja massa é superior a 150 Da.

- Se é conhecido que um fragmento de íon contém, digamos, 3 átomos de um elemento X, então devem existir pelo menos 3 átomos de X no íon molecular.

Em ambos os espectros da Figura 21-10, o pico no maior valor de m/z , com intensidade “significativa”, é em $m/z = 100$. O maior pico significativo seguinte é em $m/z = 85$, o que significa uma perda de 15 Da (provavelmente CH_3). Os picos em $m/z = 85$ e $m/z = 100$ são consistentes com $m/z = 100$ correspondendo a $M^{+•}$. Se $M^{+•}$ tem uma massa par, a regra do nitrogênio nos diz que não pode haver um número ímpar de átomos de N na molécula.

Em ambos os espectros, o pico correspondente a $M+1$ apresenta 6% da intensidade do pico correspondente a $M^{+•}$, com apenas 1 algarismo significativo na medida. A partir da intensidade do pico correspondente a $M+1$, estimamos o número de átomos de C:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{\text{intensidade observada de } (M+1)/M^{+•}}{\text{contribuição por átomo de carbono}} = \frac{6\%}{1,08\%} = 5,6 \approx 6$$

Se existem 6 átomos de C e não existe nenhum átomo de N, uma composição provável é $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. A intensidade esperada de $M+1$ é

$$\text{Intensidade} = \underbrace{6 \times 1,08\%}_{^{13}\text{C}} + \underbrace{12 \times 0,012\%}_{^2\text{H}} + \underbrace{1 \times 0,038\%}_{^{17}\text{O}} = 6,7\% \text{ de } M^{+•}$$

A intensidade de 6% para $M+1$ está dentro do erro experimental de 6,7%, portanto, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ é consistente com os dados apresentados. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ necessita da presença de um anel ou de uma dupla ligação na estrutura.

Interpretando os Padrões de Fragmentação

Vejamos como o íon molecular da 2-hexanona pode se fragmentar para produzir os diferentes picos vistos na Figura 21-10. As reações A e B na Figura 21-11 mostram o íon $M^{+•}$ obtido a partir da perda de um elétron não ligante do oxigênio, que tem a menor energia de ionização. Na Reação A, a ligação C—C, adjacente à ligação C=O, se rompe de modo que um elétron vai para cada um dos átomos de carbono. Os produtos são um radical butila neutro ($\cdot\text{C}_4\text{H}_9$) e o íon $\text{CH}_3\text{CO}^{+•}$. Somente o íon é detectado pelo espectrômetro de massa, dando o pico base em $m/z = 43$. O rompimento da ligação C—C na Reação B dá um

↷ é a transferência de um elétron
↷↷ é a transferência de dois elétrons

Tipos de quebra de ligação:

- Quebra homolítica:** um elétron permanece em cada fragmento
- Quebra heterolítica:** ambos os elétrons permanecem em apenas um dos fragmentos

Normalmente, os picos mais intensos correspondem aos fragmentos mais estáveis.

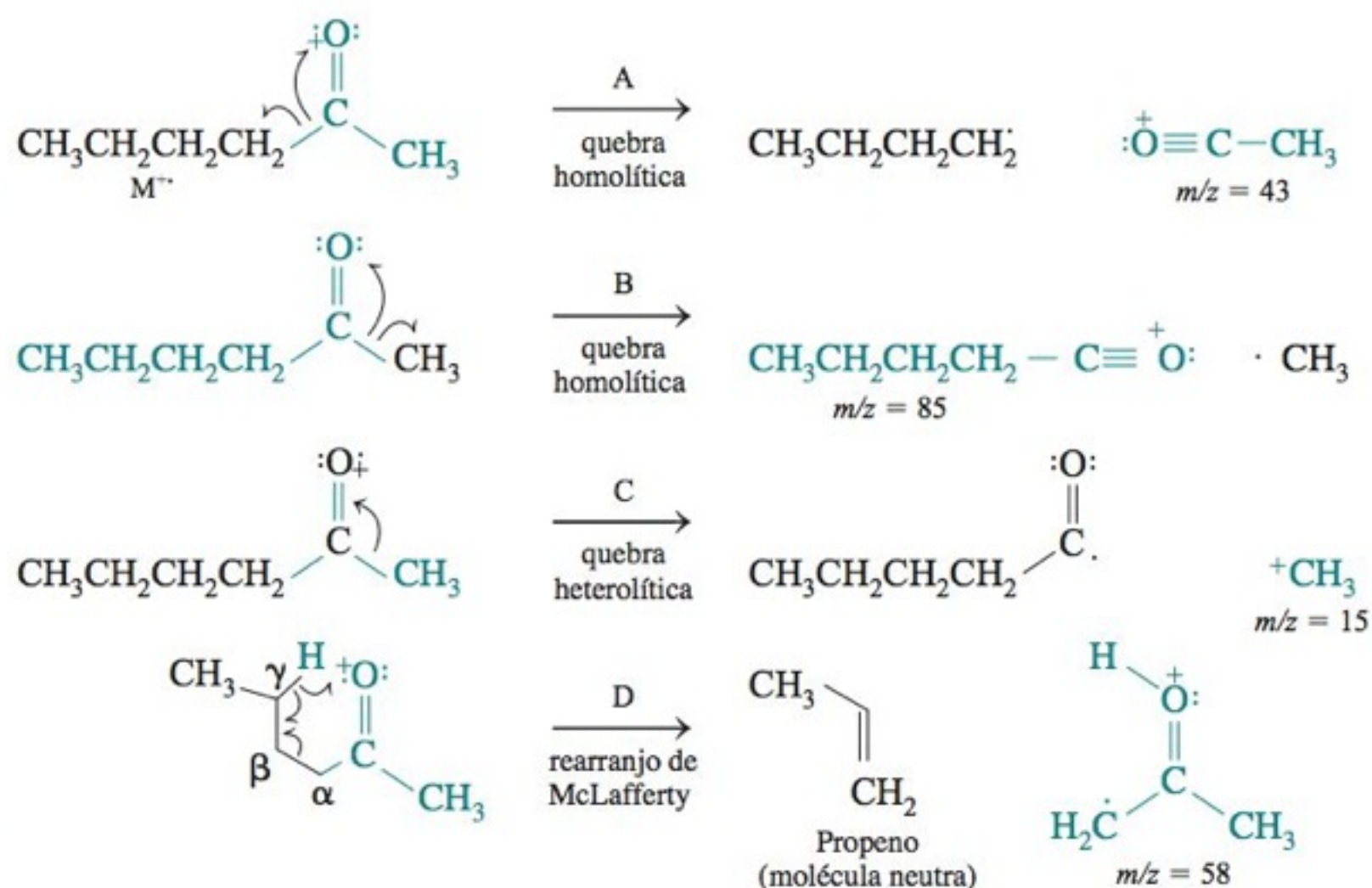


FIGURA 21-11 Quatro sequências possíveis de fragmentação para o íon molecular da 2-hexanona.

íon com $m/z = 85$, correspondendo à perda de $\cdot\text{CH}_3$ pelo íon molecular. Outros dois picos intensos no espectro se originam da quebra da ligação C_4-C_5 dando CH_3CH_2^+ ($m/z = 29$) e $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ($m/z = 71$). A regra do nitrogênio nos mostrou que moléculas contendo somente C, H, halogênios, O, S, Si, P e um número par de átomos de N (inclusive zero) têm uma massa com valor par. Um fragmento de uma molécula neutra, onde falta um átomo de H, tem uma massa ímpar.

Ainda não falamos a respeito do segundo pico mais intenso em $m/z = 58$, um pico especial por corresponder a um valor de massa *par*. O íon molecular tem uma massa *par* (100 Da). Fragmentos provenientes de radicais, como CH_3CH_2^+ , têm massa *ímpar*. Aliás, todos os fragmentos que citamos até agora têm massa ímpar. O pico em $m/z = 58$ é proveniente da perda de uma molécula *neutra*, com um valor de massa *par* de 42 Da.

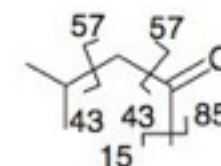
A Reação D na Figura 21-11 mostra um rearranjo bastante comum, onde ocorre a perda de uma molécula neutra com um valor de massa *par*. Em cetonas, com um átomo de H no átomo de carbono γ , o átomo de H pode ser transferido para o O^+ . Ao mesmo tempo, a ligação $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ se rompe e ocorre a perda de uma molécula de propeno ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, 42 Da). O íon resultante tem uma massa de 58 Da.

Os espectros na Figura 21-10 nos permitem distinguir os dois isômeros do $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. A principal diferença entre os espectros é a presença de um pico em $m/z = 71$ no espectro da 2-hexanona e que está ausente no espectro da 4-metil-2-pentanona. O pico em $m/z = 71$ resulta da perda de um radical etila, CH_3CH_2^+ , a partir do M^+ . O radical etila se origina dos átomos de carbono 5 e 6 na 2-hexanona. Não existe nenhuma maneira simples de surgir um radical etila a partir de uma quebra de ligação em uma molécula de 4-metil-2-pentanona. O diagrama, visto na margem, mostra como os picos em m/z igual a 15, 85, 43 e 57 podem surgir a partir da quebra de ligações na 4-metil-2-pentanona. Um rearranjo, como o que vemos na parte inferior da Figura 21-11, é o responsável pelo aparecimento do pico em $m/z = 58$.

Outros picos intensos nos espectros da Figura 21-10 podem ser atribuídos aos íons $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}^{++}$ ($m/z = 42$), C_3H_5^+ ($m/z = 41$), C_3H_3^+ ($m/z = 39$), C_2H_5^+ ou $\text{HC}\equiv\text{O}^+$ ($m/z = 29$) e C_2H_3^+ ($m/z = 27$). A presença de pequenos fragmentos é bastante comum em muitos espectros de massa, mas não são de grande utilidade na determinação da estrutura.

A interpretação de espectros de massa para elucidar estruturas moleculares é um campo importante.¹⁸ Os padrões de fragmentação podem ser usados até mesmo para elucidar as estruturas de macromoléculas biológicas.

Rompimento de ligações na 4-metil-2-pentanona dando origem aos picos em $m/z = 15, 85, 43$ e 57:



Desafio Esboce um rearranjo, como o da Reação D na Figura 21-11, para mostrar como surge o pico em $m/z = 58$.

21-3 Tipos de Espectrômetros de Massa

A Figura 21-2 mostra um *espectrômetro de massa de setor magnético*, onde íons com massas diferentes, mas com energia cinética constante, são separados por suas diferentes trajetórias em um campo magnético. A energia cinética é imposta aos íons pela diferença de potencial entre as placas aceleradoras na fonte de íons. Os íons são criados a partir de moléculas neutras com um pequeno espalhamento de energia cinética e são acelerados com diversas intensidades dependendo da região dentro da fonte de íons onde eles foram formados.

O poder de resolução de um espectrômetro de massa é limitado pela variação da energia cinética dos íons que emergem da fonte de íons, normalmente $\sim 0,1\%$. Essa variação limita o poder de resolução do instrumento em $\sim 1\,000$, correspondendo a uma resolução de 0,1 em $m/z = 100$. Em um **espectrômetro de massa de dupla focalização**, os íons ejetados da fonte de íons passam através de um setor de campo elétrico bem como pelo setor de campo magnético (Figura 21-12). Pela ação em série dos dois setores é possível alcançar-se um poder de resolução de $\sim 10^5$, que é correspondente a uma resolução de 0,001 em $m/z = 100$.

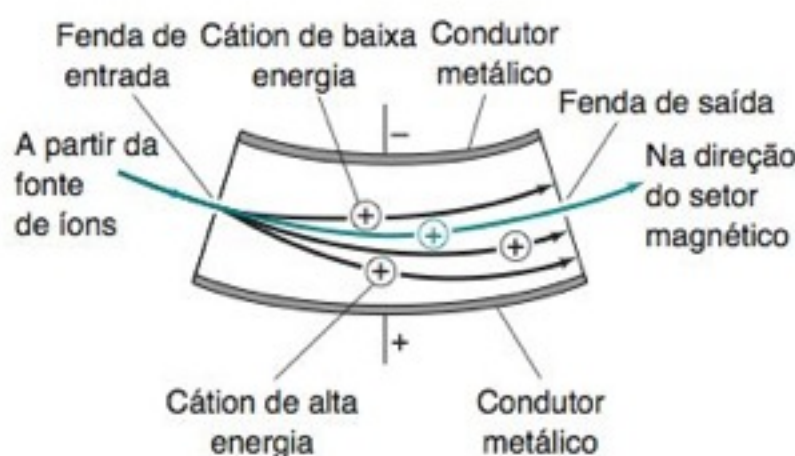


FIGURA 21-12 Setor de deflexão eletrostática de um espectrômetro de massa de dupla focalização. Os íons positivos são atraídos na direção da placa cilíndrica negativamente carregada. As trajetórias dos íons de maior energia se modificam mais acentuadamente do que as dos íons de menor energia. Os íons que alcançam a fenda de saída têm uma faixa estreita de energia cinética.

Espectrômetro de Massa Quadrupolar de Transmissão

Os espectrômetros de massa de setor magnético e de dupla focalização não são os instrumentos ideais para a cromatografia. A Figura 21-13 mostra um **espectrômetro de massa quadrupolar de transmissão**¹⁹ conectado a uma coluna capilar para cromatografia gasosa, que permite o registro de múltiplos espectros de cada componente conforme estes são eluídos. As espécies que saem da coluna cromatográfica passam através de um conector aquecido para dentro da fonte de ionização por elétrons, que se encontra sujeita a um sistema de alto vácuo, de modo a manter uma pressão de $\sim 10^{-4}$ Pa ($\sim 10^{-9}$ bar, $\sim 10^{-6}$ Torr), constituído de uma bomba de difusão de óleo ou de uma bomba turbomolecular de alta velocidade. Os íons são acelerados por um potencial de 5-15 V antes de entrarem no filtro de interação quadrupolar.

O quadrupolo é um dos separadores de massa mais comuns em decorrência de seu baixo custo. Ele consiste em quatro hastes metálicas paralelas sobre as quais se aplicam um potencial elétrico constante e um potencial oscilante de radiofrequência. O campo elétrico deflete os íons em trajetórias complexas conforme estes migram da câmara de ionização na direção do detector, permitindo apenas que íons com determinada razão massa/carga alcancem o detector. Outros íons (íons não ressonantes) colidem com as hastes e se perdem antes de alcançar o detector. Com a variação rápida dos potenciais elétricos aplicados, selecionamos íons com massas diferentes para atingirem o detector. Instrumentos de transmissão com quadrupolos podem registrar de 2 a 8 espectros por segundo, cobrindo uma faixa de 4 000 unidades de m/z . Eles normalmente têm resolução suficiente para distinguir picos separados de 0,3 m/z .

Os instrumentos de setor magnético, de dupla focalização e de tempo de voo (que serão descritos adiante) operam com um *poder de resolução constante*, o que significa que a separação entre os picos decresce à medida que m/z aumenta. Os espectrômetros de massa quadrupolar de transmissão operam com *resolução constante*. Isto é, os íons com $m/z = 100$ e $m/z = 101$ são separados com a mesma resolução que íons com $m/z = 500$ e $m/z = 501$.

No lugar do detector de *dinodo discreto* na Figura 21-2, a Figura 21-13 mostra um *dinodo de alta energia* e um *dinodo multiplicador de elétrons contínuo*. Emprega-se um dinodo de alta energia em separadores de massas quadrupolares e de captura de íons (descritos adiante) para assegurar que todos os íons produzam uma resposta elétrica semelhante no detector. Do contrário, o espectro de massa pode exibir uma *discriminação de massas*, na qual íons de diferentes m/z produzem respostas diferentes. Os cátions que saem do analisador de massa quadrupolar são atraídos para o dinodo de alta energia mantido em -10 kV. Cada cátion que colide com o dinodo libera elétrons, que são acelerados na direção da entrada do dinodo multiplicador de elétrons contínuo. A parede de vidro dopada com chumbo, eletricamente resistiva, do multiplicador de elétrons com formato de trombeta

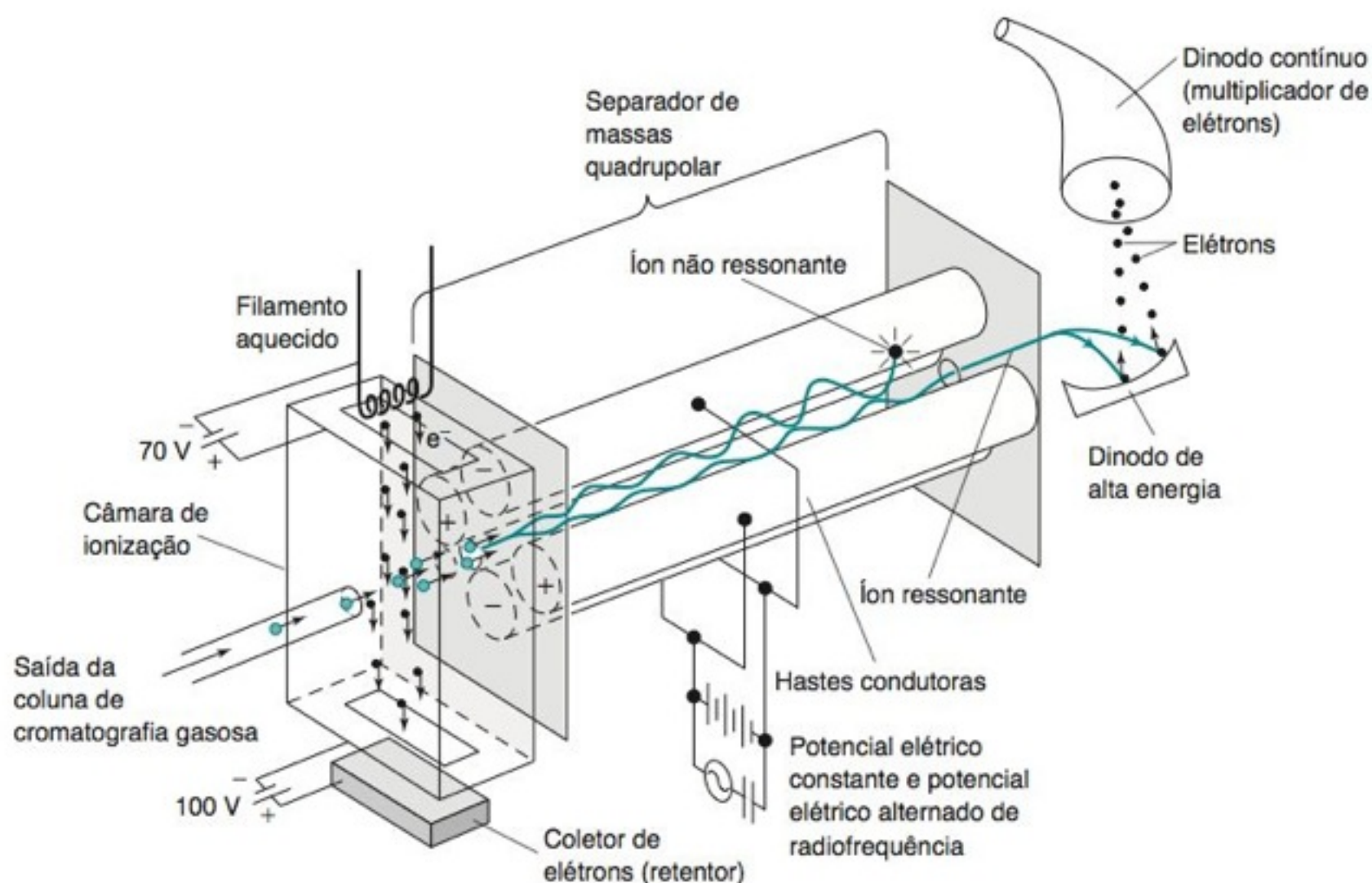


FIGURA 21-13 Espectrômetro de massa quadrupolar. Idealmente, as hastes que criam um campo de interação quadrupolar devem ter uma seção transversal hiperbólica em relação às superfícies que se encontram adjacentes.

(Figura 21-14) está em um potencial de -2 kV na entrada e aterrada na parte final estreita. O elétron que se choca com a parede do multiplicador de elétrons libera vários elétrons, que são acelerados na direção de um potencial mais positivo à medida que se penetra no interior da trombeta. Após ricochetejar várias vezes, cada elétron incidente é multiplicado por $\sim 10^5$ elétrons na parte estreita final da trombeta.

Espectrômetro de Massa por Tempo de Voo

O princípio de funcionamento de um **espectrômetro de massa por tempo de voo** é visto na Figura 21-15.²⁰ A fonte de íons está na parte superior esquerda. Cerca de 3 000 a 20 000 vezes por segundo, um potencial de 5 000 V é aplicado a um contraeletrodo para acelerar os íons para a direita e propulsá-los a partir da fonte de íons na direção da região de deslocamento, onde não existe nenhum campo elétrico ou magnético e nenhum processo adicional de aceleração. Idealmente, todos os íons devem ter a mesma energia cinética, que é igual a $\frac{1}{2}mv^2$, onde m é a massa do íon e v a sua velocidade. Se os íons têm a mesma energia cinética, mas massas diferentes, os íons mais leves se deslocarão mais rapidamente que os íons mais pesados. Em sua forma mais simples, podemos considerar um espectrômetro de massa por tempo de voo como sendo apenas um tubo reto, comprido e evacuado, com uma fonte de íons de um lado e um detector no outro. Os íons ejetados pela fonte se deslocam em direção ao detector em ordem crescente de massas, pois os íons mais leves se deslocam mais rapidamente.

O instrumento mostrado na Figura 21-15 foi otimizado para um melhor poder de resolução. A principal limitação no poder de resolução é que nem todos os íons emergem da fonte de íons com a mesma energia cinética. Um íon que se forma mais próximo do contraeletrodo é acelerado por uma diferença de potencial maior do que aquele que se forma perto da grade, de modo que o íon que se forma próximo ao contraeletrodo tem uma energia cinética maior. Além disso, sempre existe uma distribuição de energia cinética entre os íons, mesmo na ausência de um potencial de aceleração. Os íons mais pesados, com energia cinética maior que a média, atingem o detector ao mesmo tempo que os íons mais leves com energia cinética menor que a média.

Consideremos que dois íons são ejetados da fonte com velocidades diferentes em tempos diferentes. O íon que se forma mais próximo à grade tem menos energia cinética, mas é ejetado primeiro. O íon formado mais próximo ao contraeletrodo tem uma energia cinética maior, mas é ejetado mais tarde. Ao final, o íon mais rápido encontra o íon mais lento *na região do plano focal*, em uma distância $2s$ da grade (s é a distância entre o contraeletrodo e a grade). É possível demonstrar que todos os íons com a mesma massa alcançam a região do plano focal ao mesmo tempo. Após a região do plano focal os íons voltam a divergir, com os íons mais rápidos ultrapassando os mais lentos. Na ausência de medidas corretivas, os íons sofreriam um mau espalhamento até o momento de atingirem o detector, e o poder de resolução seria baixo.

Para melhorar o poder de resolução, os íons são orientados para outra trajetória, como vemos na Figura 21-15, por meio de um refletor especial conhecido comercialmente como “reflectron”. Um reflectron é formado por um conjunto de anéis ocios, cada

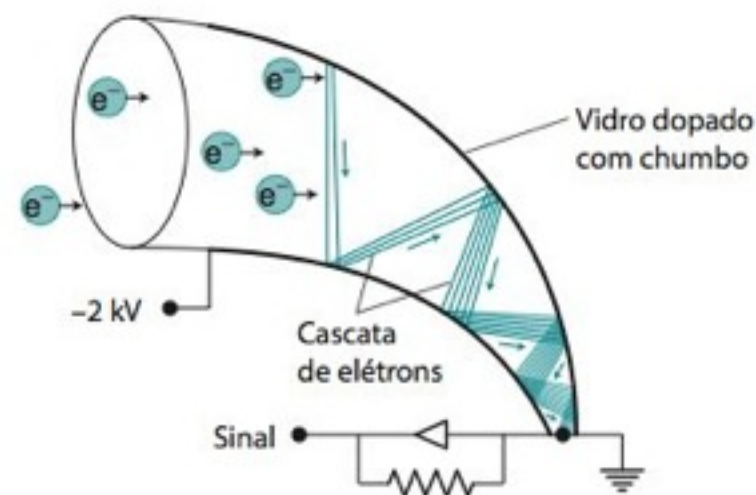


FIGURA 21-14 Dinodo multiplicador de elétrons contínuo, também conhecido comercialmente como Channeltron®. Para cada elétron incidente, $\sim 10^5$ elétrons são detectados na parte final da trombeta. [Adaptado de J. T. Watson e O. D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry*, 4th ed. (Chichester: Wiley, 2007).]

Idealmente, a energia cinética de um íon ejetado pela fonte de íons é zeV , em que ze é a carga do íon e V é o potencial no contraeletrodo.

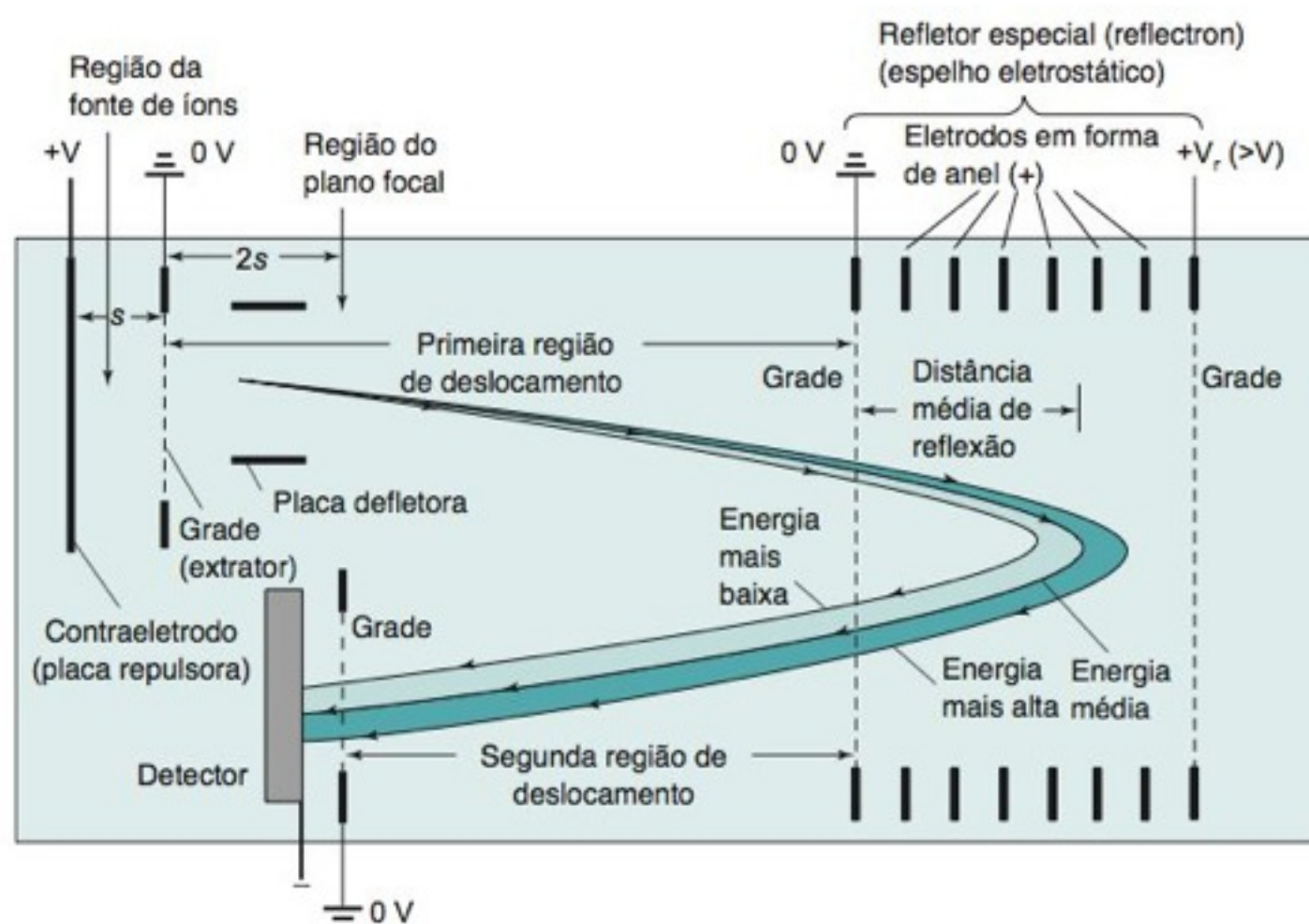


FIGURA 21-15 Espectrômetro de massa por tempo de voo. Íons positivos são acelerados a partir da fonte por um potencial $+V$ periodicamente aplicado em relação a um contraeletrodo. Os íons mais leves se deslocam e chegam ao detector mais rapidamente do que os íons mais pesados.

um em um potencial elétrico mais elevado que o outro, terminando em uma grade, cujo potencial é mais positivo que o potencial de aceleração no contraeletrodo da fonte de íons. Quando os íons entram no reflectron, eles sofrem uma desaceleração, param e são refletidos de volta para a esquerda. Quanto mais energia cinética tiver um íon quando ele entra no reflectron, mais ele penetrará antes de retornar. Os íons refletidos atingem uma nova região de plano focal na grade em frente ao detector. *Todos os íons com a mesma massa alcançam essa grade ao mesmo tempo, independentemente das suas energias cinéticas iniciais.*

O poder de resolução fica entre 10 000 e 25 000 e a exatidão de m/z é $\sim 0,001$. Outras vantagens do espectrômetro por tempo de voo são a sua rápida velocidade de aquisição (de 10^2 a 10^4 espectros/s) e a capacidade de medir massas muito elevadas ($m/z \approx 10^6$). Entretanto, o espectrômetro de massa por tempo de voo necessita de uma pressão de operação menor que os instrumentos quadrupolares de transmissão e de setor magnético (10^{-7} Pa contra 10^{-4} Pa ou 10^{-9} bar contra 10^{-6} bar).

Espectrômetro de Massa de Captura de Íons por Quadrupolo Tridimensional

O **espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo tridimensional**²¹ é um instrumento compacto muito adequado para o uso como detector cromatográfico. Na Figura 21-16, as substâncias que emergem da coluna cromatográfica entram na cavidade do analisador de massas de captura de íons tridimensional, na parte inferior esquerda, através de uma linha de transferência aquecida. Na instalação do coletor de íons mostrado na Figura 21-16, um eletrodo comutador admite periodicamente elétrons provenientes do filamento aquecido, localizado na parte superior da cavidade, através de orifícios no eletrodo terminal. As moléculas sofrem ionização pela ação dos elétrons na cavidade formada por dois eletrodos terminais e um eletrodo central em forma de anel, e todos os eletrodos encontram-se eletricamente isolados entre si. Existe também a possibilidade de a ionização ser feita quimicamente. Neste caso, adiciona-se um gás reativo, como, por exemplo, o metano, dentro da cavidade. Esse gás é ionizado com um feixe de elétrons para formar íons reagentes, que reagem com as moléculas do analito. Alguns sistemas de cromatografia a gás-espectrometria de massa e todos os sistemas de cromatografia líquida-espectrometria de massa produzem íons fora da região do coletor de íons, mas os direcionam para dentro do coletor.

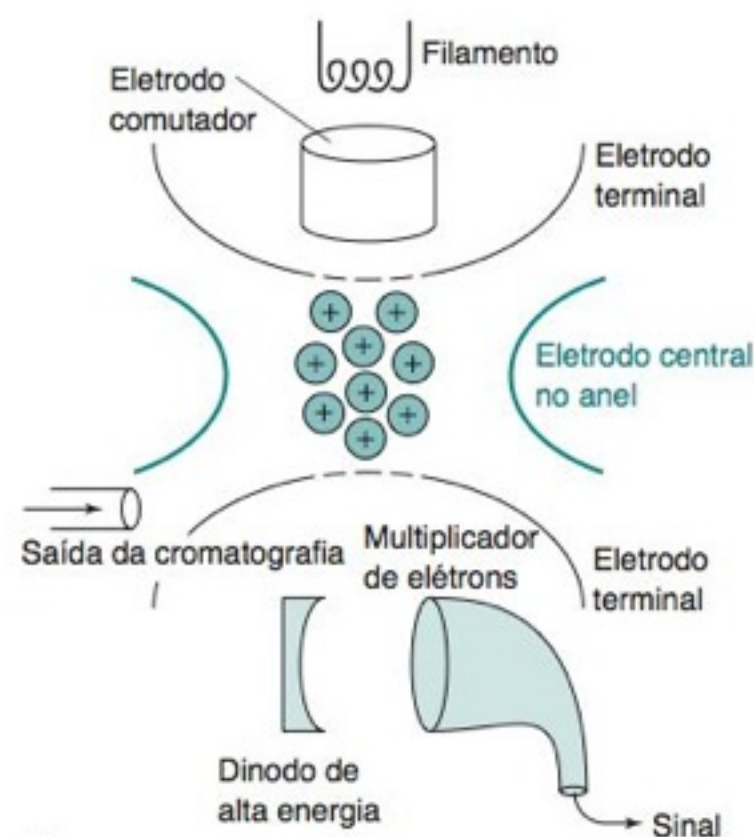
Um potencial de radiofrequência, com frequência constante, aplicado ao eletrodo central em forma de anel, faz com que os íons circulem dentro da cavidade em trajetórias tridimensionais estáveis, e os íons com valores de m/z mais baixos estão nas trajetórias mais externas. O aumento da amplitude do potencial de radiofrequência desestabiliza as trajetórias dos íons com um determinado valor de m/z a cada vez, lançando-os em trajetórias instáveis que passam pelos orifícios de saída nos eletrodos terminais. Os íons ejetados através do eletrodo terminal inferior na Figura 21-16b são capturados pelo multiplicador de elétrons e detectados com grande sensibilidade (~ 1 -10 pg). Varreduras entre $m/z = 10$ até $m/z = 650$ podem ser feitas oito vezes por segundo. O poder de resolução é de 1 000-4 000, a exatidão de m/z é 0,1 e o valor máximo de m/z é, aproximadamente, 20 000. Em outros analisadores de massas apenas uma pequena fração dos íons alcança o detector. Com o processo de captura de íons tridimensional, a metade dos íons alcança o detector, dando a

Na década de 1950, na Universidade de Bonn, W. Paul mostrou que os íons podiam ser manipulados por campos elétricos quadrupolares. Ele recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1989.

FIGURA 21-16 Espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo tridimensional. (a) O analisador de massas é formado por dois eletrodos terminais (à esquerda e à direita) e um eletrodo central em forma de anel. (b) Diagrama esquemático do instrumento. [Cortesia de Varian Associates, Sunnyvale, CA.]



(a)



(b)

este espectrômetro 10-100 vezes mais sensibilidade do que os instrumentos quadrupolares de transmissão.

O quadrupolo de captura de íons contém gás hélio a 10^{-1} Pa (10^{-3} Torr), que é uma pressão muito superior àquela admitida em um quadrupolo de transmissão (10^{-4} Pa ou 10^{-6} Torr) ou em um instrumento por tempo de voo (10^{-7} Pa, 10^{-9} Torr). O gás na captura de íons os resfria por meio de colisões, que absorvem o excesso das energias vibracional e rotacional deles. Os íons resfriados apresentam um deslocamento menos aleatório em relação às trajetórias ideais estabelecidas pelo campo elétrico do quadrupolo. É necessária uma pressão mais baixa nos outros filtros de massa para aumentar o livre percurso médio dos íons de modo que eles não sejam desviados da trajetória desejada por colisões com o gás presente no meio.

A capacidade de o quadrupolo tridimensional manter íons é limitada pelo pequeno volume delimitado pelos eletrodos e pela carga total dos íons, que podem alterar o campo elétrico no interior do quadrupolo. O campo criado pelos íons é denominado *carga espacial*. Quando a carga espacial é muito grande, o desempenho do coletor de íons é prejudicado. Os espectrômetros de massa possuem controles de retroalimentação que limitam a carga espacial a níveis toleráveis através do controle do número de íons permitidos dentro do coletor.

Espectrômetro de Massa de Captura de Íons por Quadrupolo Linear

O **espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo linear**, que apresenta maior eficiência de captura e maior capacidade de aprisionamento do que a captura de íons por quadrupolo tridimensional, vem sendo empregado em muitos instrumentos. O filtro de massa quadrupolar na Figura 21-13 utiliza um potencial de corrente direta e um potencial de radiofrequência para selecionar íons com um determinado valor de m/z para serem transmitidos através do filtro. O coletor de íons linear na Figura 21-17 adiciona seções a cada extremidade do quadrupolo para criar um poço de potencial. Se as extremidades são suficientemente positivas em relação à parte central, os cátions acabam sendo capturados na seção central. Os íons são confinados na direção radial (o plano xy) por um campo de radiofrequência aplicado à seção central. Ao manipular o potencial, os íons com um valor determinado de m/z podem ser ejetados através de aberturas no eixo x , ou nas extremidades na direção z , para um ou mais detectores.

Os coletores de íons quadrupolares tridimensionais apresentam baixos limites de detecção, mas eles são limitados pela quantidade de íons que podem manter sem exceder a carga espacial permitida. Além disso, eles aprisionam apenas cerca de 5% dos íons injetados. O coletor de íons linear apresenta um limite de detecção ainda mais baixo porque ele pode manter ~30 vezes mais íons e pode ser eficiente mais de 10 vezes na captura dos íons injetados.

Os coletores de íons quadrupolares tridimensional e linear permitem estabelecer um compromisso entre a velocidade de aquisição espectral e a resolução. Eles são normalmente operados com resolução unitária e velocidades de varredura da ordem de 11 000 unidades de m/z por segundo. À custa da redução da velocidade de varredura a 27 unidades de m/z por segundo, pode-se atingir uma resolução de 0,05 unidade de m/z .

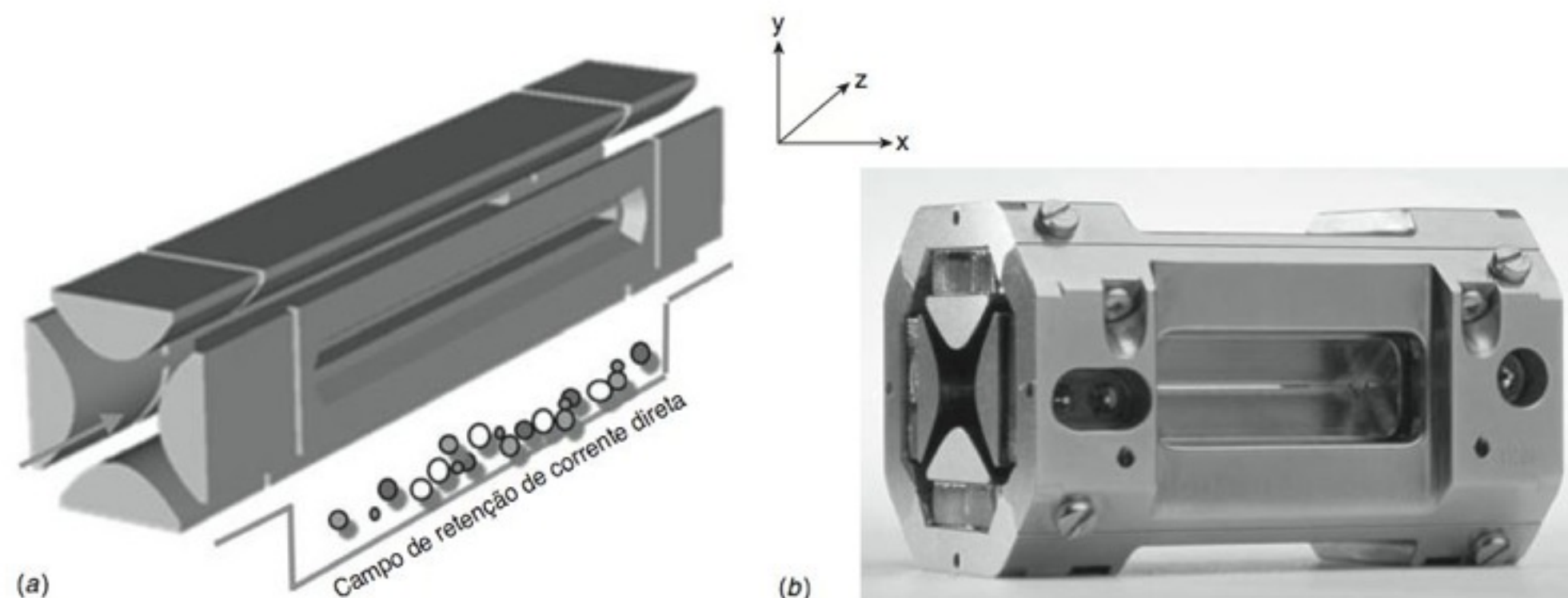


FIGURA 21-17 Coletor de íons linear. [Desenho de Z. Ouyang, G. Wu, Y. Song, H. Li, W. R. Plass e R. G. Cooks, "Rectilinear Ion Trap: Concepts, Calculations, and Analytical Performance of a New Mass Analyzer", *Anal. Chem.* **2004**, 76, 4595. A fotografia do coletor de íons linear LQ XL é cortesia de Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA.]

Espectrômetro de Massa Orbitrap

O *orbitrap* é um analisador de massas de alta resolução que não precisa de um campo magnético ou de um campo de radiofrequência. Na sua versão comercial, o **espectrômetro de massa orbitrap** fornece um poder de resolução de $\sim 150\,000$, uma exatidão de m/z de 2-5 ppm com calibração externa, limite superior de m/z de 6 000 e uma faixa dinâmica da ordem de milhares. Com padrões de calibração interna, pode-se atingir exatidões em m/z da ordem de subpartes por milhão. A vista em corte na Figura 21-18a mostra os eletrodos central e externo usinados com precisão. O eletrodo central é mantido em -5 kV enquanto os dois eletrodos externos (Figura 21-18b) estão próximos ao terra e eletricamente isolados entre si. A Figura 21-18b mostra os vetores de campo elétrico perpendiculares ao eixo de simetria (z) próximo ao centro do *orbitrap*, mas que se tornam cada vez mais inclinados à medida que se distanciam do centro.

Um pacote de íons é introduzido perpendicularmente ao plano da Figura 21-18b no ponto indicado. O campo elétrico puxa os íons para uma órbita na direção do centro do *orbitrap* na Figura 21-18c. O momento inicial transporta os íons do lado direito do *orbitrap* para o lado esquerdo até que o campo elétrico seja forte o bastante para movê-los de volta para o lado direito. Quando os íons tiverem percorrido uma distância grande o bastante à direita, eles são puxados de volta para o lado esquerdo. Eles circulam para frente e para trás ao redor do eletrodo central enquanto não colidem com uma molécula. A manutenção de uma órbita sem perturbações exige um vácuo melhor do que qualquer outro espectrômetro de massa em torno de 10^{-8} Pa ($\sim 10^{-10}\text{ Torr}$), o que permite atingir um livre percurso médio de 100 km. A frequência de oscilação de um íon entre as metades direita e esquerda do *orbitrap* é proporcional a $1/\sqrt{m/z}$.

Os íons que oscilam entre as duas metades do *orbitrap* induzem uma carga oposta denominada *carga especular* no eletrodo externo. Um pacote de cátions na metade direita do *orbitrap* atrai elétrons da parte mais externa do eletrodo direito. Um pacote de cátions na metade esquerda do *orbitrap* atrai elétrons da parte mais externa do eletrodo esquerdo. Um amplificador conectado às duas metades da fenda do eletrodo externo mede a corrente imagem que oscila em sincronia com os íons. O *orbitrap* contém íons com valores diferentes de m/z , cada um deles criando um componente da corrente com uma determinada frequência. O sinal observado é a soma das correntes de todos os valores de m/z . Após registrar a corrente por um período predeterminado ($\sim 0,1$ a $1,5\text{ s}$), um computador decompõe a corrente em suas frequências componentes — e com isso calcula os valores de m/z — através de uma transformada de Fourier (Seção 19-5).

Os íons têm que ser injetados no *orbitrap* em um pequeno volume. A Figura 21-19 mostra como isso pode ser feito. Os íons de uma fonte electrospray (Seção 21-4) são acumulados em um coletor de íons linear e então transferidos de uma única vez para um coletor em forma de C, que os comprime eletrodinamicamente em um pequeno volume. Esse volume

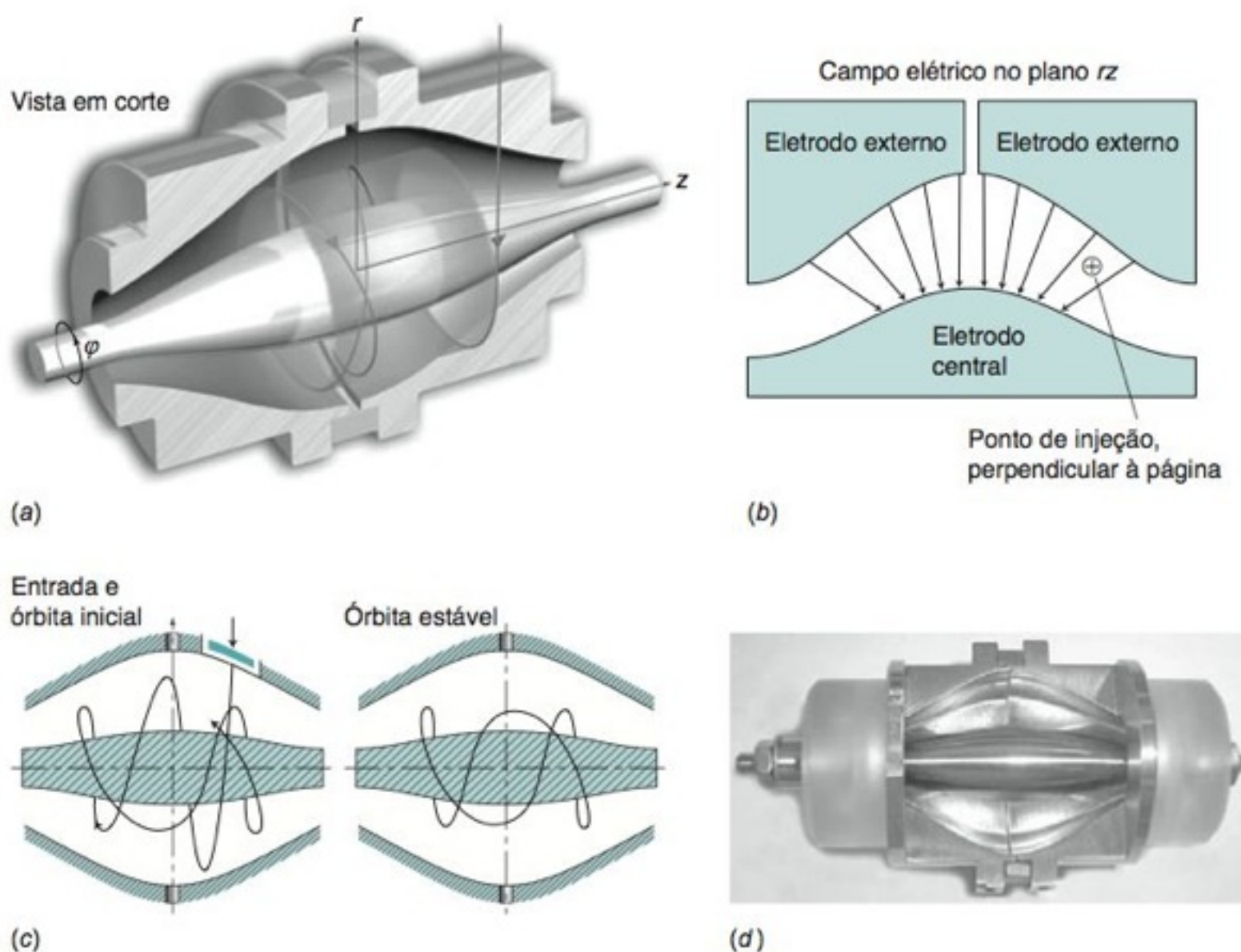


FIGURA 21-18 (a) Vista em corte de um desenho de um *orbitrap*. [De A. Makarov, "Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis", *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1156.] (b) Campo elétrico em um dos planos longitudinais do *orbitrap*. (c) Caminho inicial do íon que entra no *orbitrap* e trajetória estável para trajetórias sucessivas. (d) Fotografia de um *orbitrap* com metade da carcaça externa removida. O diâmetro interno dos eletrodos externos é 30 mm, e o comprimento da seção exposta é 4 cm. [Cortesia de Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA.]

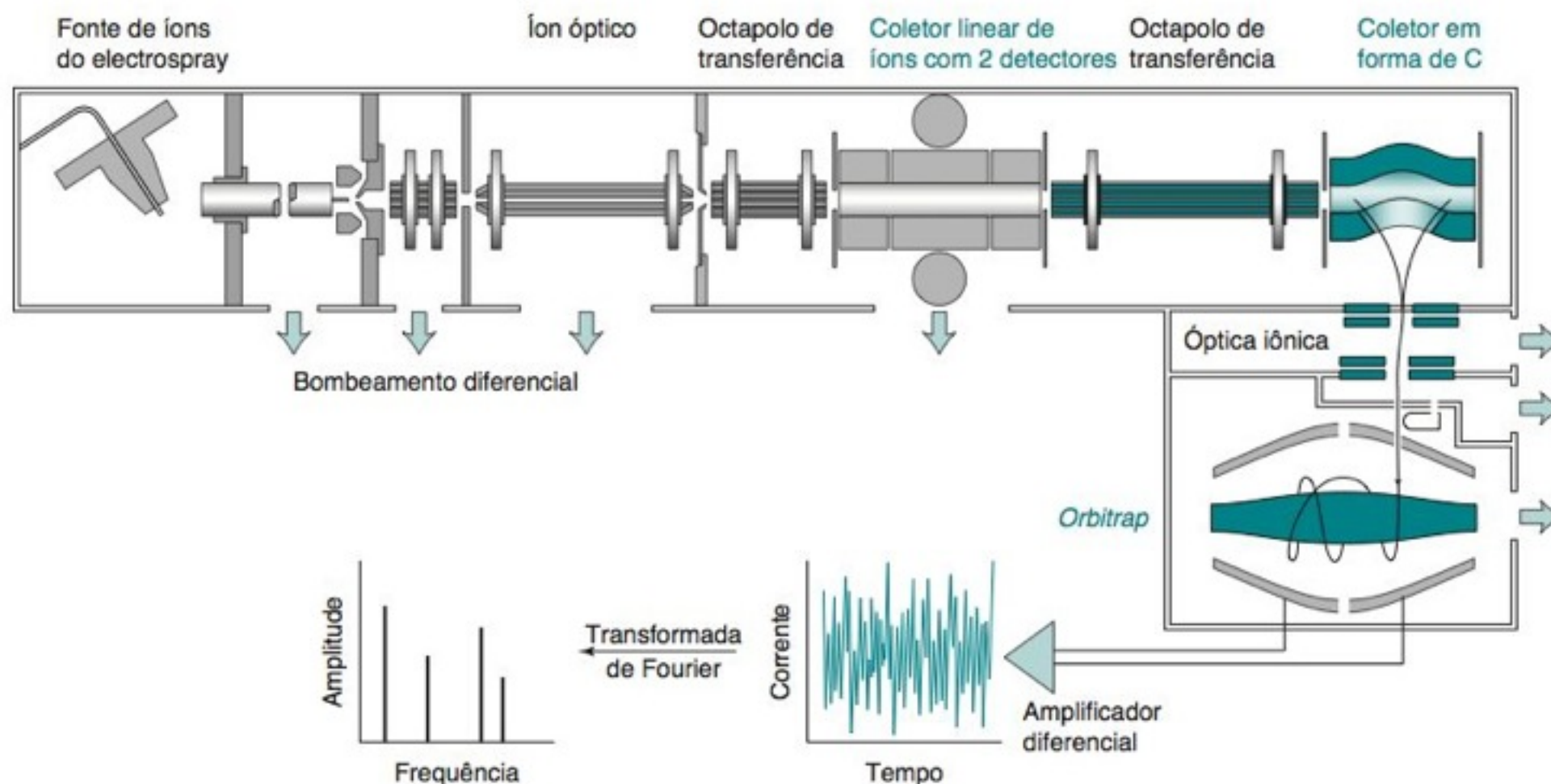


FIGURA 21-19 Montagem de um coletor de íons linear e de um coletor em forma de C, comprimindo os íons em um pequeno volume, e introdução desse volume no *orbitrap*. [De A. Makarov, E. Denisov, A. Kholomeev, W. Balschun, O. Lange, K. Strupat e S. Horning, "Performance Evaluation of a Hybrid Linear Ion Trap/Orbitrap Mass Spectrometer", *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2113.]

é então injetado através de óptica iônica dentro do *orbitrap*. Durante o período de injeção, ~0,1 ms, o campo elétrico no *orbitrap* é elevado de tal maneira que os íons começam a orbitar o eletrodo central. Depois que o potencial no eletrodo central atinge seu nível constante para se obter órbitas estáveis, a detecção tem início.

Espectrômetro de Mobilidade Iônica²²

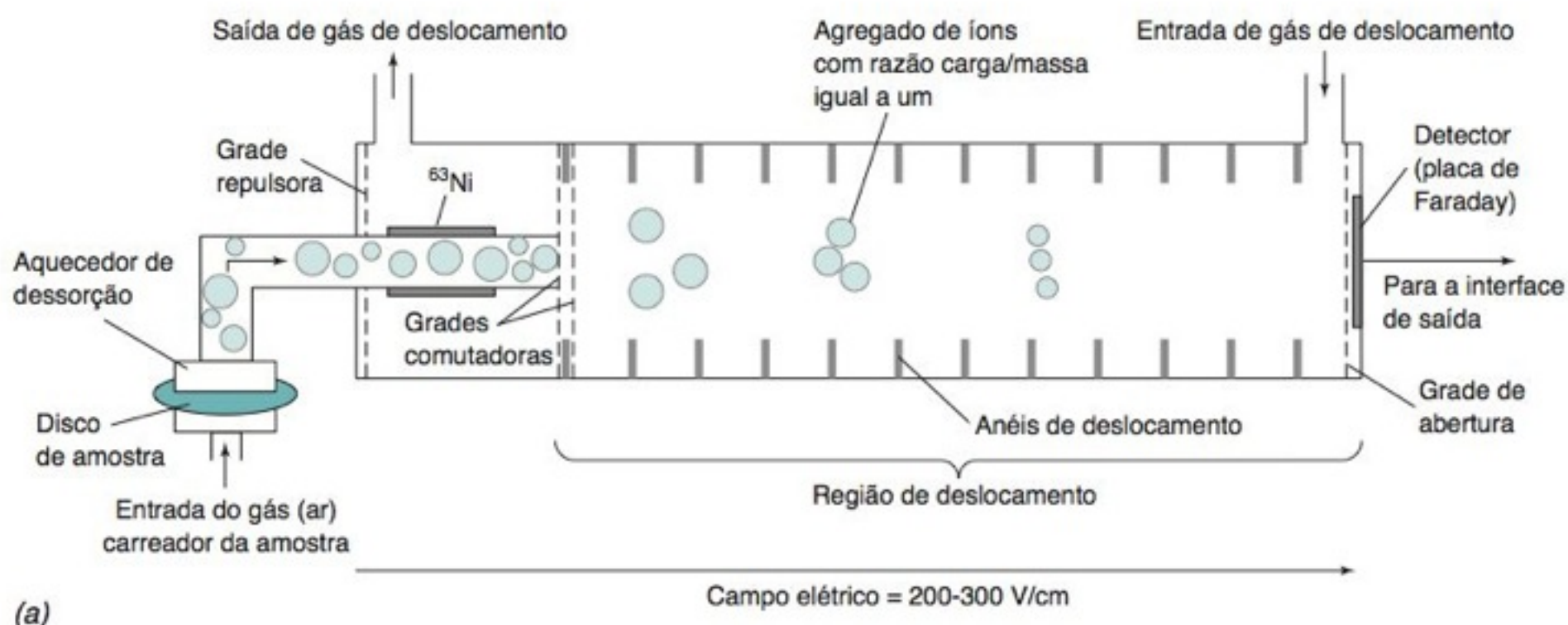
Mais do que 10^4 **espectrômetros de mobilidade iônica** são empregados em pontos de checagem de segurança em aeroportos para detectar explosivos e, talvez, 10^5 unidades portáteis são usadas pelo pessoal de defesa militar e civil. Embora funcionalmente semelhante aos espectrômetros de massa, estes espectrômetros móveis são operados ao ar em pressão ambiente, e a espectrometria de mobilidade iônica *não* é um tipo de espectrometria de massa. A espectrometria de mobilidade iônica não mede massas moleculares e não oferece informações estruturais. Entretanto, seu uso é tão disseminado que a introduziremos aqui.

A *eletroforese*, discutida no Capítulo 25, é a migração de íons em solução sob a influência de um campo elétrico. A espectrometria de mobilidade iônica é uma *eletroforese em fase gasosa*, que separa os íons de acordo com as razões entre suas massas e suas cargas elétricas. Diferentemente da espectrometria de massa, a espectrometria de mobilidade iônica é capaz de separar isômeros. Ela pode ser usada para estudar grandes aglomerados de proteínas com massas de até 50 MDa.²³

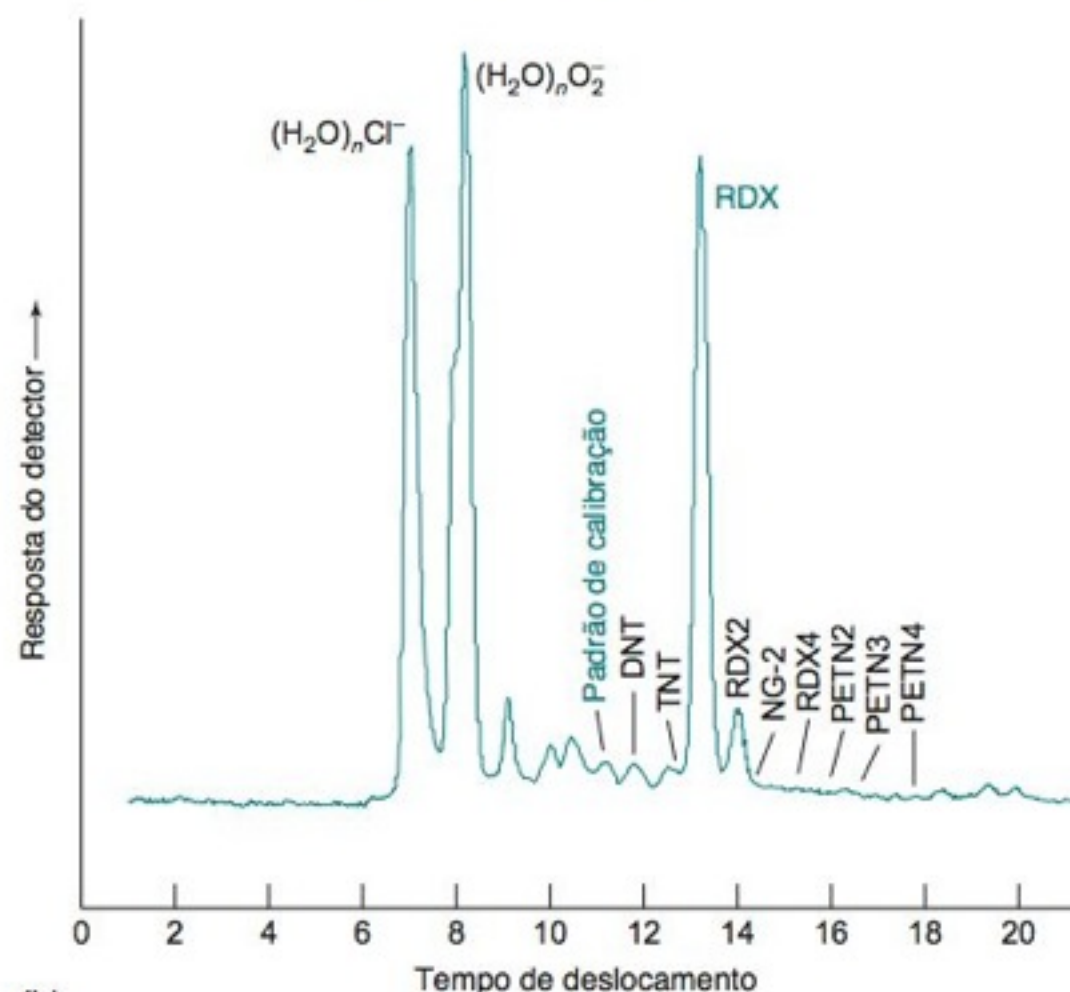
À primeira vista, o espectrômetro de mobilidade iônica na Figura 21-20a nos lembra um espectrômetro por tempo de voo. Em unidades portáteis, o tubo de deslocamento mede de 5 a 10 cm de comprimento. Normalmente, uma amostra adsorvida em uma mecha de algodão é colocada sobre uma placa metálica aquecida, mostrada à esquerda, para dessorver o vapor do analito. Ar seco dopado com um reagente químico de ionização (tal como o Cl_2 para ânions e acetona ou NH_3 para cátions) carrega o vapor através de um tubo contendo 10 milicuries do radioisótopo ^{63}Ni . O reagente gasoso, ionizado pela emissão β proveniente do ^{63}Ni , reage com o analito para gerar analitos iônicos.

Uma varredura espectral é iniciada quando um pulso de potencial elétrico de ~250 μs é aplicado sobre a grade comutadora, proporcionando a admissão de um pacote de íons para dentro do tubo de deslocamento. Um campo elétrico entre 200 e 300 V/cm é estabelecido na região de deslocamento através da diferença de potencial entre os anéis de deslocamento. O campo leva ao deslocamento tanto dos cátions quanto dos ânions para a direita a uma velocidade de ~1 a 2 m/s. Os íons são retardados pelas colisões com as moléculas gasosas em pressão atmosférica. Cada íon viaja com sua própria velocidade igual à KE , onde E é a intensidade do campo elétrico e K é a *mobilidade*. Os íons pequenos apresentam maior mobilidade do que os íons grandes de mesma carga, uma vez que os íons grandes experimentam maior retardo.

Os íons pequenos deslocam-se mais rapidamente do que os íons grandes. Para a descrição da espectrometria de mobilidade iônica em termos de eletroforese, veja o Problema 25-48.



(a)



(b)

FIGURA 21-20 (a) Ilustração esquemática do espectrômetro de mobilidade iônica. A grade de abertura evita o alargamento excessivo das linhas. Os íons, ao se aproximarem da fina placa do detector, induzem uma corrente que aparece como um sinal antes da chegada dos íons. A grade de abertura protege o detector da corrente induzida até que os íons estejam entre a grade e o detector. (b) O espectro de mobilidade iônica negativa de explosivos detecta RDX, TNT, PETN e vários outros explosivos. A substância 4-nitrobenzonitrila, usada para calibração, é um padrão interno de mobilidade. O Cl_2 é o reagente gasoso para a geração de ânions através de ionização química. [Cortesia de W. R. Stott, Smiths Detection, Toronto.]

O “espectro” de mobilidade iônica na Figura 21-20b é um gráfico da resposta do detector contra o tempo de deslocamento para vários explosivos. A área do pico é proporcional ao número de íons. Os picos são identificados por suas mobilidades, que são reprodutivelmente medidos em relação à mobilidade de um padrão interno. Os ensaios são repetidos ~20 vezes por segundo. O espectro final é uma média de muitos ensaios e requer de 2 a 5 s para ser obtido.

Os limites de detecção são de 0,1 a 1 pg para compostos com uma química de ionização favorável. Os espectrômetros de mobilidade apresentam resoluções limitadas, mas os testes que apresentam resultados positivos falsos são minimizados pela combinação da determinação das mobilidades com a ionização seletiva. A resolução pode ser melhorada operando o instrumento em uma câmara fechada com pressões de 2-4 bar.²⁴ As separações por mobilidade iônica estão agora sendo combinadas com a espectrometria de massa para a identificação dos componentes separados.

21-4 Cromatografia-Espectrometria de Massa

A espectrometria de massa é amplamente utilizada como detector em cromatografia, pois permite a obtenção de informações tanto qualitativas quanto quantitativas. O espectrômetro pode ser altamente seletivo ao analito de interesse. Essa seletividade facilita as exigências no preparo da amostra ou na necessidade da separação cromatográfica completa dos constituintes presentes em uma mistura, e aumenta a razão sinal/ruído.

A espectrometria de massa necessita de alto vácuo para evitar as colisões moleculares durante a separação dos íons. Por sua vez, a cromatografia é intrinsecamente uma técnica de alta pressão. O problema, ao acoplarmos as duas técnicas, é a remoção da enorme quantidade de matéria presente entre o cromatógrafo e o espectrômetro. Felizmente, a cromatografia gasosa evoluiu a ponto de empregar colunas capilares estreitas, cujas fases eluídas (eluatos) não chegam a sobrecarregar o sistema de vácuo do espectrômetro de massa.

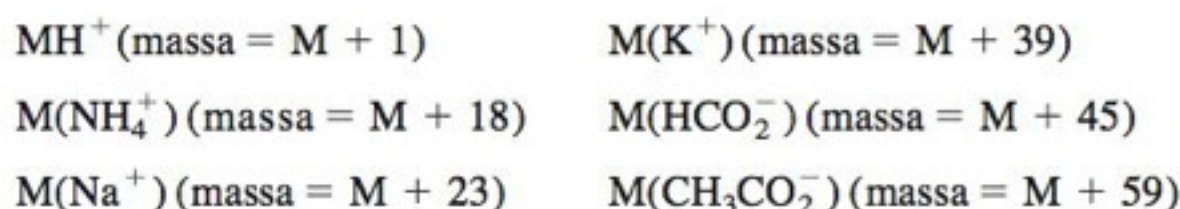
A coluna capilar é diretamente conectada à entrada do espectrômetro de massa através de uma linha de transferência aquecida, conforme é visto nas Figuras 21-13 e 21-16.²⁵

Na cromatografia líquida o problema é mais difícil, pois o líquido proveniente da coluna forma um enorme volume de gás ao evaporar na interface entre a coluna e o espectrômetro de massa.²⁶ A maior parte desse gás tem que ser removida antes da separação dos íons. Aditivos não voláteis, presentes na fase móvel (por exemplo, um tampão fosfato) usados frequentemente em cromatografia líquida, têm que ser evitados quando se usa espectrometria de massa. A *ionização por electrospray* e a *ionização química à pressão atmosférica* são os métodos mais utilizados para transferir as fases líquidas eluídas, provenientes da cromatografia líquida, para o espectrômetro de massa.

Electrospray

A técnica de **electrospray**,²⁸ também conhecida como *nebulização de íons* (do inglês *ion spray*), é vista na Figura 21-21a. A fase líquida proveniente da coluna cromatográfica entra em um nebulizador capilar de aço, visto à esquerda na parte superior da figura, junto com um fluxo coaxial de N₂ gasoso. Na espectrometria de massa de íon positivo, o nebulizador é mantido a 0 V e a câmara de nebulização é mantida em -3 500 V. Para espectrometria de massa de íon negativo, o sinal de todos os potenciais deve ser invertido. O forte campo elétrico na saída do nebulizador, combinado com o fluxo coaxial de N₂, produz um aerossol fino de partículas carregadas.

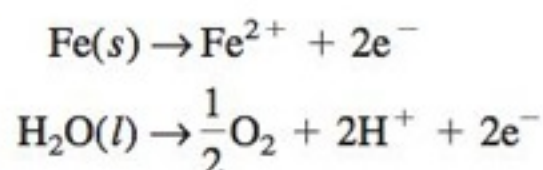
Em geral, *os íons que vaporizam a partir das gotículas de aerossol já estavam em solução na coluna cromatográfica*. Por exemplo, podemos observar bases protonadas (BH⁺) e ácidos ionizados (A⁻). Outros íons em fase gasosa surgem pela complexação do analito, M (que pode ser neutro ou eletricamente carregado), com íons estáveis presentes em solução. A seguir, vemos alguns exemplos



Para a análise de proteínas por electrospray, é comum encontrar íons de carga múltipla, como [M + nH]ⁿ⁺ e, às vezes, [M + nNa]ⁿ⁺ ou [M + nNH₄]ⁿ⁺. Existe pouca fragmentação em electrospray.

Os íons positivos provenientes do aerossol são atraídos na direção do capilar de vidro, fluindo em direção do espectrômetro de massa atraídos por um potencial ainda mais negativo de -4 500 V. O gás, fluindo à pressão atmosférica para a câmara de nebulização, transporta íons para a direita através do capilar na saída da câmara, onde a pressão é reduzida a ~300 Pa (~2 Torr) por meio de uma bomba de vácuo.

A Figura 21-21b mostra mais detalhes a respeito do processo de ionização. O potencial elétrico aplicado entre o nebulizador capilar de aço e a entrada do espectrômetro de massa dá origem a um excesso de carga na fase líquida através de reações redox. Se o nebulizador for positivamente polarizado, o processo de oxidação enriquece o líquido com íons positivos através de reações como



Os elétrons provenientes da oxidação fluem através do circuito externo e, ao final, neutralizam os íons gasosos positivos na entrada do espectrômetro de massa. Também é possível que o analito seja quimicamente alterado por espécies, tais como HO[•], geradas durante o processo de eletronebulização.²⁹

O líquido eletricamente carregado que sai pelo capilar forma um cone, em seguida se transforma em um fino filamento e, finalmente, se dispersa em gotículas muito pequenas (veja a Figura 21-21c e o início deste capítulo). Acredita-se que a gotícula diminui, devido à evaporação do solvente, para um diâmetro de ~1 µm até que a força repulsiva do excesso de cargas se iguale à força de coesão da tensão superficial do líquido. Neste instante, a gotícula se rompe ejetando gotículas ainda menores, com diâmetros de ~10 nm. Essas diminutas gotículas evaporam, liberando o seu teor de íons para a fase gasosa. Forças aerodinâmicas podem também contribuir para o rompimento da gotícula.³⁰

No electrospray ocorre pouca fragmentação do analito, e os espectros de massa são simples. A fragmentação pode ser intencionalmente aumentada por meio de uma **dissociação ativada por colisão** (também conhecida como *dissociação induzida por colisão*) na região entre o capilar de vidro e o cone seletor, vista na Figura 21-21a. A pressão nessa

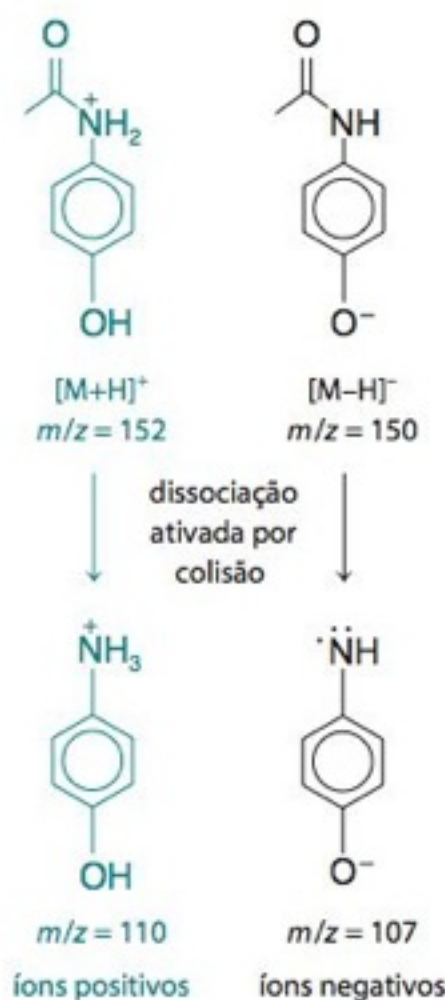
Podemos citar, entre os componentes voláteis de tampões e dos aditivos usados em cromatografia líquida, os que são compatíveis com a espectrometria de massa: NH₃, HCO₂H, CH₃CO₂H, CCl₃CO₂H, (CH₃)₃N e (C₂H₅)₃N. Concentrações de aditivos >20 mM e de detergentes >10 µM devem ser evitadas.

J. B. Fenn recebeu, em 2002,²⁷ parte do Prêmio Nobel de Química pela ionização electrospray. K. Tanaka recebeu parte do mesmo prêmio pela ionização por dessorção a laser com auxílio de matriz descrita no Boxe 21-4.

É o químico que deve ajustar o pH do solvente usado na cromatografia para favorecer o aparecimento da espécie BH⁺ ou A⁻ para a sua detecção espectrométrica de massa.

O electrospray requer que o solvente cromatográfico tenha uma força iônica pequena, de modo que os íons do tampão não mascarem os íons do analito no espectro de massa. Um solvente orgânico com baixa tensão superficial é melhor do que a água. Em cromatografia de fase reversa (Seção 24-1) é conveniente usar uma fase estacionária que retenha fortemente o analito, de modo que uma elevada fração de solvente orgânico pode ser usada. Uma vazão entre 0,05 a 0,4 mL/min é a mais conveniente para o electrospray.

Dissociação ativada por colisão do acetaminofeno:



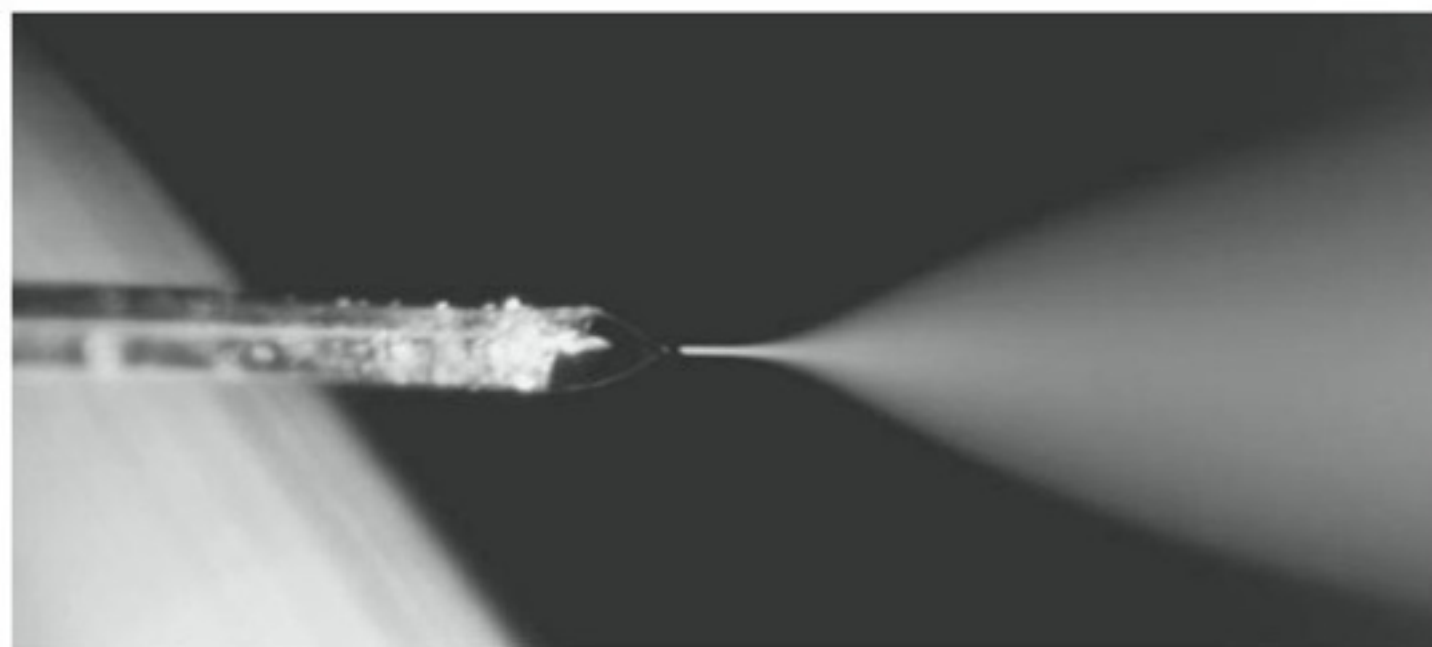
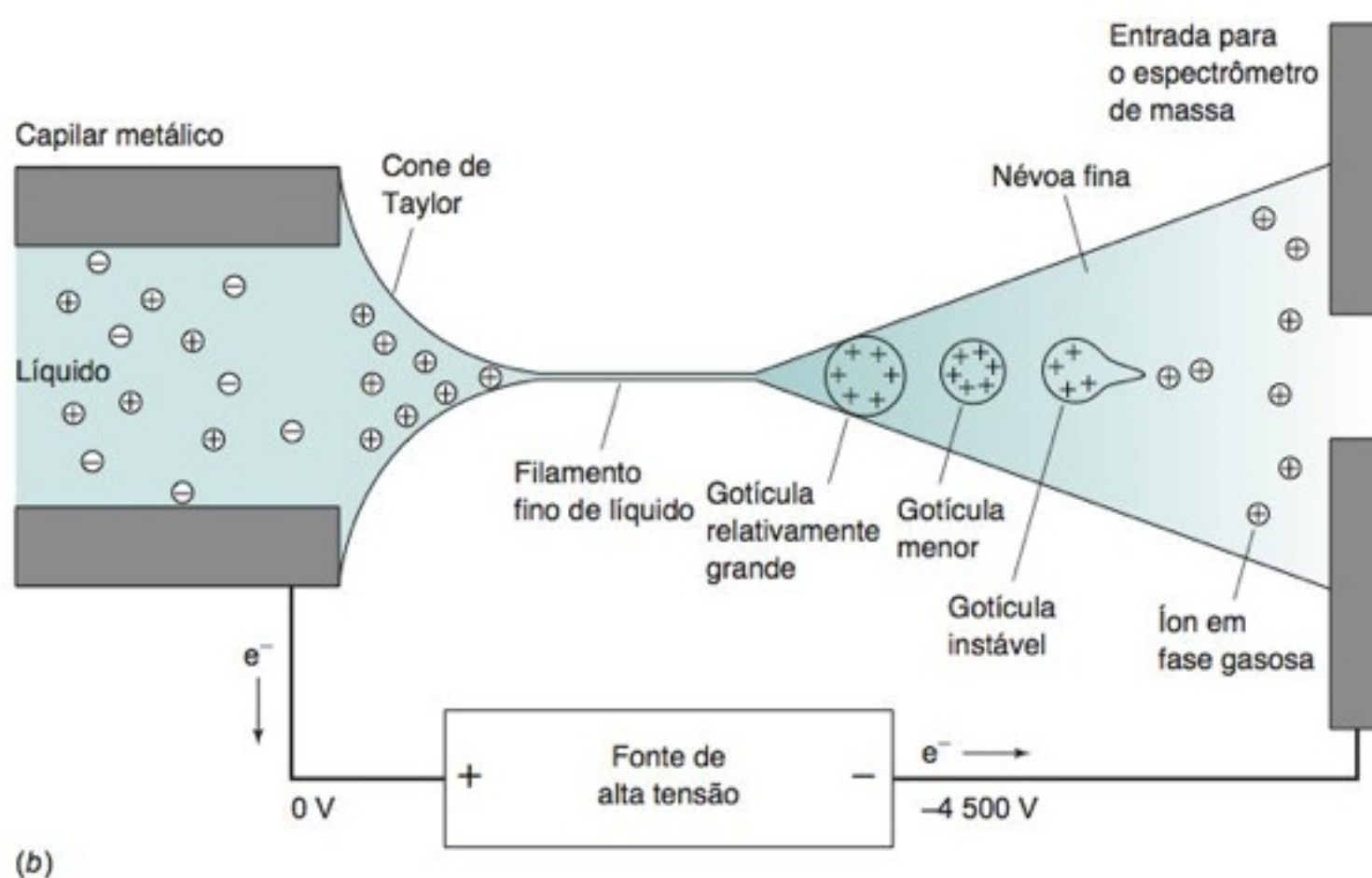
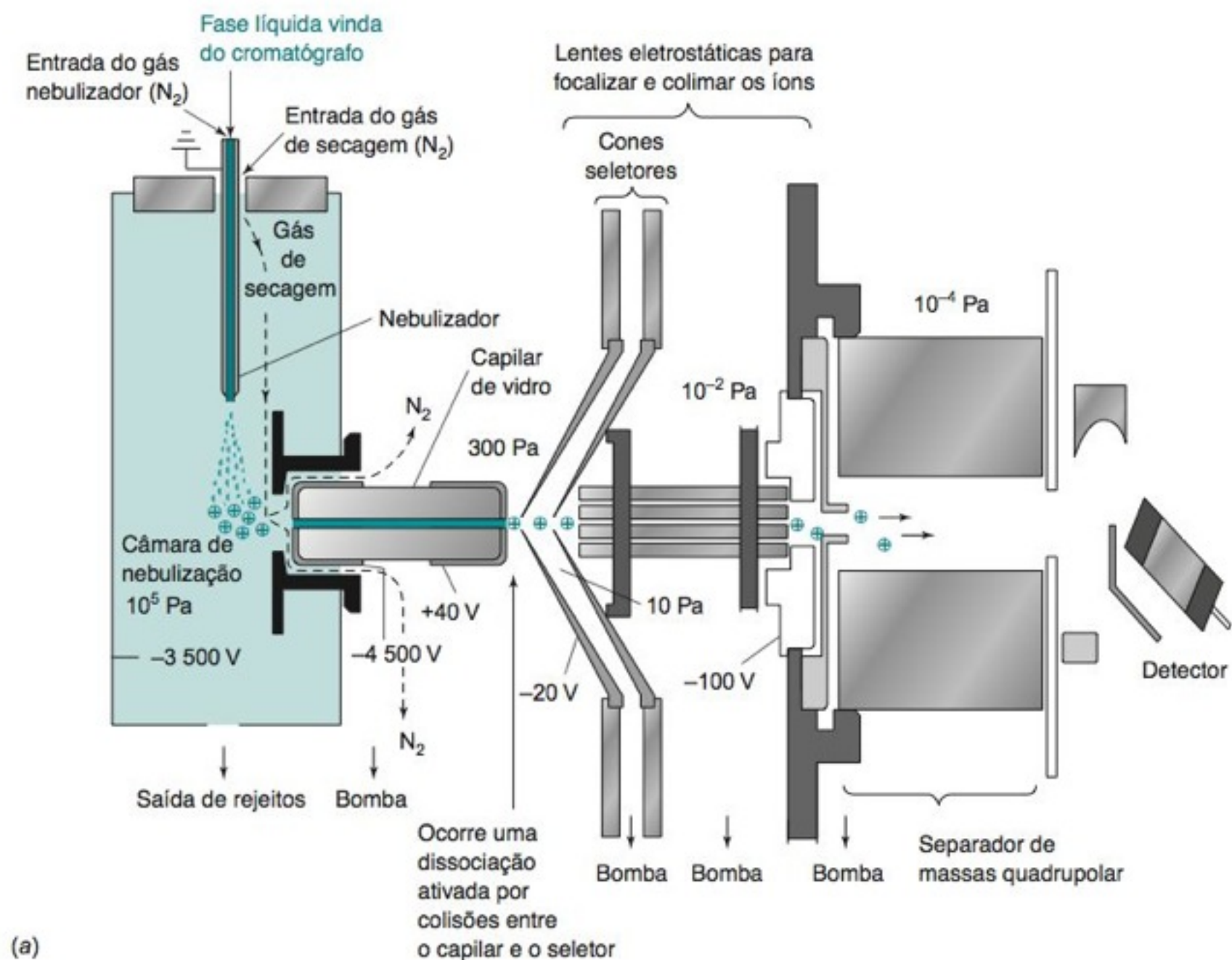


FIGURA 21-21 (a) Interface do electrospray auxiliado por meios pneumáticos para a espectrometria de massa. (b) Formação de íons em fase gasosa. [Adaptado de E. C. Huang, T. Wachs, J. J. Conboy e J. D. Henion, "Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry", *Anal. Chem.* **1990**, 62, 713A; e P. Kebarle e L. Tang, "From Ions in Solution to Ions in the Gas Phase", *Anal. Chem.* **1993**, 65, 972A.] (c) Electrospray a partir de um capilar de sílica. [Cortesia de R. D. Smith, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA.]

região é de ~300 Pa (~2 Torr) e o gás residual é principalmente N_2 . Na Figura 21-21a, a saída do capilar de vidro é recoberta com uma camada de metal, mantida em +40 V. A diferença de potencial entre o cone seletor metálico e o capilar é de $-20 - (40) = -60$ V. Íons positivos acelerados por 60 V colidem com as moléculas de N_2 , com energia suficiente para produzir alguma fragmentação. O ajuste do potencial no cone seletor controla o grau de fragmentação. Uma pequena diferença de potencial favorece a formação de íons moleculares, enquanto potenciais mais elevados dão origem a fragmentos que ajudam na identificação do analito. A dissociação ativada por colisão também tende a romper íons complexos como o $M(Na^+)$.

Por exemplo, com uma diferença de potencial no cone de -20 V, o espectro de íon positivo proveniente do medicamento acetaminofeno apresenta o pico base em $m/z = 152$, correspondente à molécula protonada $[M+H]^+$ (a espécie colorida na margem). O pico menor em $m/z = 110$ provavelmente corresponde ao fragmento que também pode ser visto na margem. Quando a diferença de potencial no cone é -50 V, a dissociação ativada por colisão diminui o pico em $m/z = 152$ e aumenta o pico correspondente ao fragmento em $m/z = 110$. O espectro de íon negativo do acetaminofeno tem um pico grande em $m/z = 150$ correspondente a espécie $[M-H]^-$. Com o aumento da diferença de potencial no cone de +20 V para +50 V, o pico em $m/z = 150$ diminui e aumenta o pico em $m/z = 107$.

A Figura 21-22 nos mostra uma interface do electrospray para eletroforese capilar. O capilar de sílica está contido dentro de um capilar de aço inoxidável, mantido no potencial elétrico necessário para a eletroforese. O aço faz o contato elétrico com o líquido dentro do capilar de sílica por meio de uma camada envoltória líquida fluindo entre os capilares. Essa camada líquida, que é normalmente uma mistura de solventes do tipo orgânico/aquoso, constitui ~90% do aerossol.

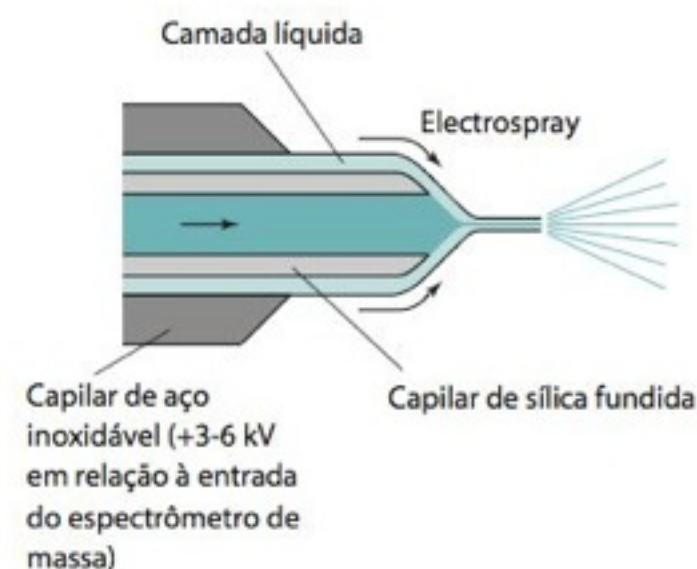
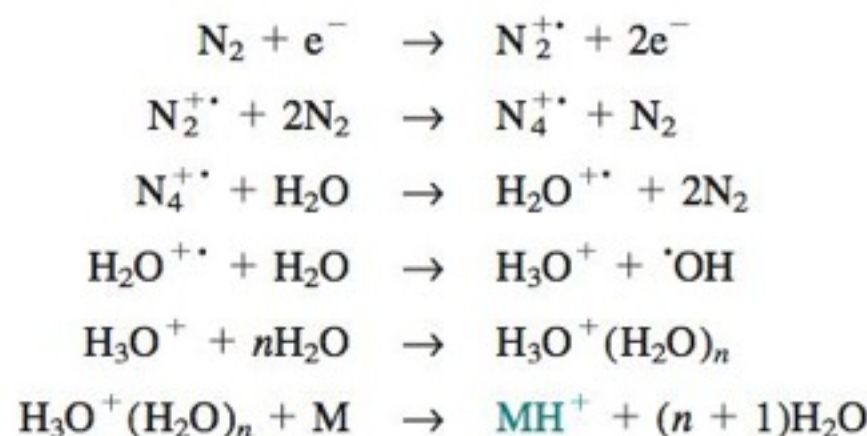


FIGURA 21-22 Interface do electrospray para eletroforese capilar/espectrometria de massa.

Ionização Química à Pressão Atmosférica

A **ionização química à pressão atmosférica** usa o aquecimento e um fluxo coaxial de N_2 para converter a fase eluída em um aerossol fino, a partir do qual solvente e analito evaporam (Figura 21-23). Da mesma maneira que a ionização química na fonte de íons de um espectrômetro de massa, a ionização química à pressão atmosférica dá origem a novos íons pela reação em fase gasosa entre íons e moléculas. A principal diferença nesta técnica é que uma alta diferença de potencial é aplicada a uma agulha de metal, posicionada no percurso do aerossol. Um efeito elétrico *corona* (um plasma contendo partículas carregadas) se forma em torno da agulha, injetando elétrons no aerossol e criando íons. Por exemplo, o analito protonado, MH^+ , pode ser formado da seguinte maneira:



O analito M também pode formar um íon negativo por captura de elétron:



Uma molécula X—Y, presente na fase eluída, pode dar origem a íons negativos através de reações do tipo:



A espécie $Y^{-\bullet}$ pode retirar um próton de um analito fracamente ácido, AH:

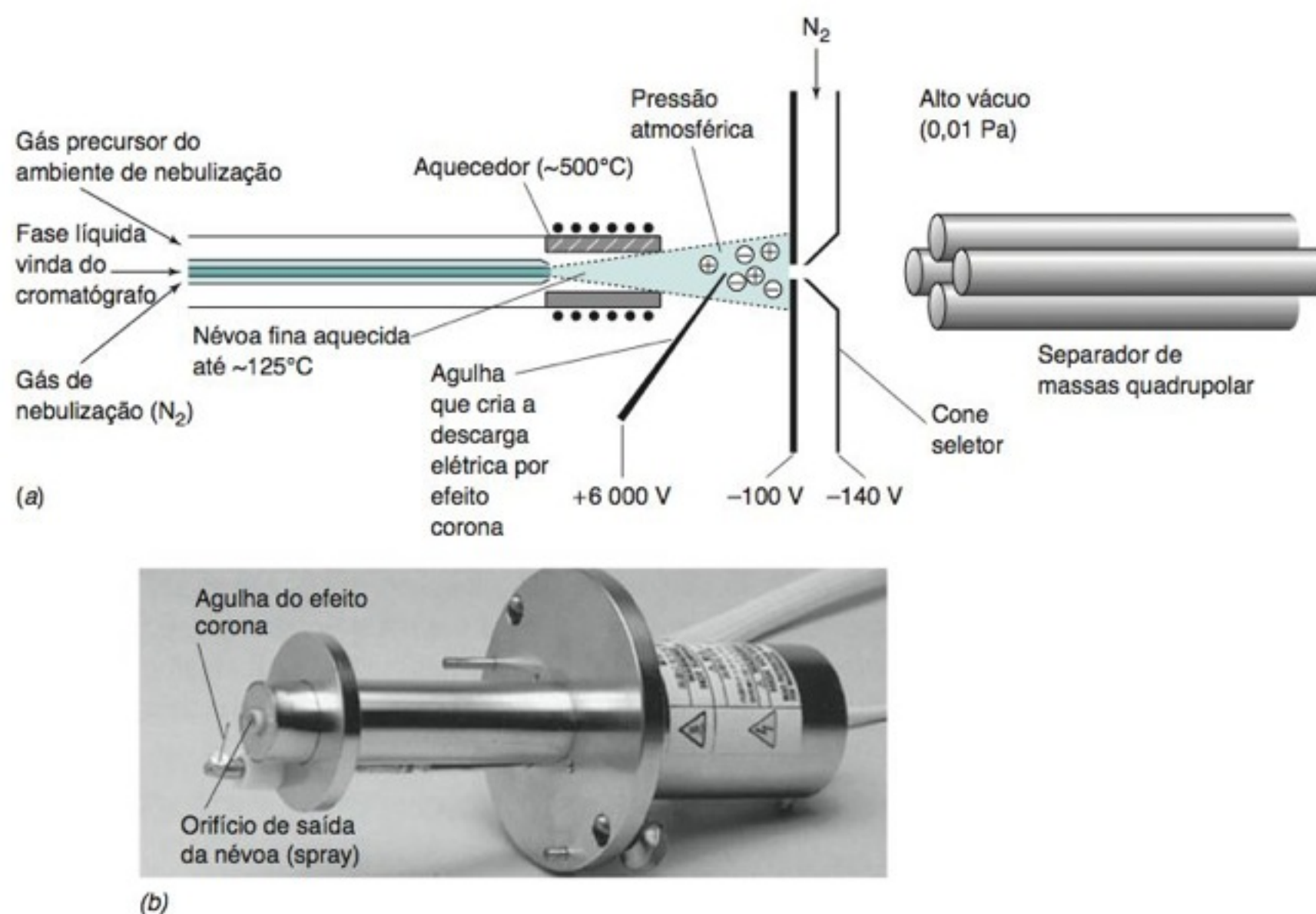


A ionização química à pressão atmosférica permite trabalhar com uma variedade de analitos e aceita vazões cromatográficas de até 2 mL/min. Geralmente, para que um analito M possa ser observado, ele tem que ser capaz de formar o íon protonado, MH^+ . A ionização química à pressão atmosférica tende a formar íons de carga +1 e é inadequada para o estudo de macromoléculas, como, por exemplo, as proteínas. Normalmente, ocorre pouca fragmentação, porém, a diferença de potencial elétrico no cone seletor pode ser ajustada de modo a favorecer a formação de um pequeno número de fragmentos por um processo de *dissociação ativada por colisão*.

Diferentemente do electrospray, a ionização química à pressão atmosférica *forma íons gasosos a partir de moléculas neutras de analito*. Para isso, o analito deve apresentar alguma volatilidade. Para moléculas não voláteis, como açúcares e proteínas, podemos usar o electrospray.

Pelo menos um detector comercial responde a uma larga gama de analitos através das técnicas simultâneas de electrospray e ionização química à pressão atmosférica. Os íons produzidos por electrospray são direcionados diretamente ao analisador de massas. As moléculas neutras remanescentes da técnica de electrospray sofrem ionização química à pressão atmosférica.³¹

FIGURA 21-23 (a) Interface de ionização química à pressão atmosférica entre uma coluna de cromatografia líquida e um espectrômetro de massa. Um aerossol fino é produzido pelo fluxo de gás de nebulização e o aquecedor. A descarga elétrica contínua a partir da agulha de efeito corona dá origem a íons gasosos a partir do analito. [Adaptado de E. C. Huang, T. Wachs, J. J. Conboy e J. D. Henion, "Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry", *Anal. Chem.* **1990**, 62, 713A.] (b) Sonda de ionização química à pressão atmosférica. [Cortesia Shimadzu Scientific Instruments, Columbia, MD.]



Monitoramento Seletivo de Íons e Monitoramento de Íons Extraídos

O *monitoramento seletivo de íons* e o *monitoramento de íons extraídos* aumentam a seletividade da espectrometria de massa para determinados analitos e melhoram a sensibilidade, diminuindo a resposta do instrumento a tudo que interfira na medida (isto é, reduzindo o ruído de fundo). A Figura 21-24a mostra um cromatograma líquido, produzido pela medida de absorvância no ultravioleta para a detecção de uma mistura de herbicidas (representados pelos números de 1 a 6), deliberadamente adicionados em água de um rio, em uma faixa de 1 ppb. O pico largo, em que se encontram superpostos os picos correspondentes ao analito, é proveniente de várias substâncias naturais presentes na água do rio. A maneira mais simples de usar um espectrômetro de massa como detector cromatográfico é conectá-lo em substituição ao detector espectrofotométrico, somando a corrente de todos os íons de todas as massas detectadas acima de um determinado valor. Esse **cromatograma reconstituído a partir de todos os íons**, visto na Figura 21-24b, é tão congestionado quanto o cromatograma detectado no ultravioleta, pois todas as substâncias que emergem juntas da coluna, em qualquer momento, contribuem para a intensidade do sinal. Descrevemos esse cromatograma como "reconstituído", pois é montado em um computador a partir dos espectros de massa individuais que foram obtidos durante a corrida cromatográfica.

Para maior seletividade, usamos o **monitoramento seletivo de íons**, em que o espectrômetro de massa está ajustado para monitorar apenas alguns poucos valores de m/z (nunca mais do que quatro ou cinco em qualquer intervalo de tempo). A Figura 21-24c mostra o **cromatograma de íon selecionado**, em que apenas $m/z = 312$ é monitorado. O sinal corresponde ao íon MH^+ , proveniente do herbicida 6, que é a substância imazaquim. A razão sinal/ruído no monitoramento seletivo de íons é maior do que a razão sinal/ruído nos cromatogramas *a* ou *b*, pois (1) a maior parte do tempo de aquisição espectral é gasta fazendo a aquisição de dados em uma faixa pequena de massas e, (2) embora pequeno, o analito de interesse dá um sinal em $m/z = 312$.

Um **cromatograma de íon extraído** se parece com um cromatograma de íon selecionado, mas o cromatograma de íon extraído não tira proveito de toda a disponibilidade de tempo para medir apenas um ou uns poucos picos do espectro de massa. Para criar um cromatograma de íon extraído, todo o espectro de massa é registrado separadamente durante a corrida cromatográfica. Então, um valor de m/z é tomado de cada espectro para ser mostrado na tela. Por exemplo, o cromatograma poderia mostrar a intensidade observada do pico em $m/z = 312$ como função do tempo. No monitoramento seletivo de íons, apenas o sinal correspondente a $m/z = 312$ seria coletado. Para o cromatograma de íon extraído, todos os valores de m/z são medidos, mas apenas a intensidade da razão $m/z = 312$ é mostrada. Você deve obter todo o espectro de massa quando não sabe o que está procurando ou quando deseja observar todos os componentes.

A Figura 21-25 mostra um exemplo muito importante de um cromatograma de íon extraído. Através do emprego da combinação cromatografia líquida-espectrometria de

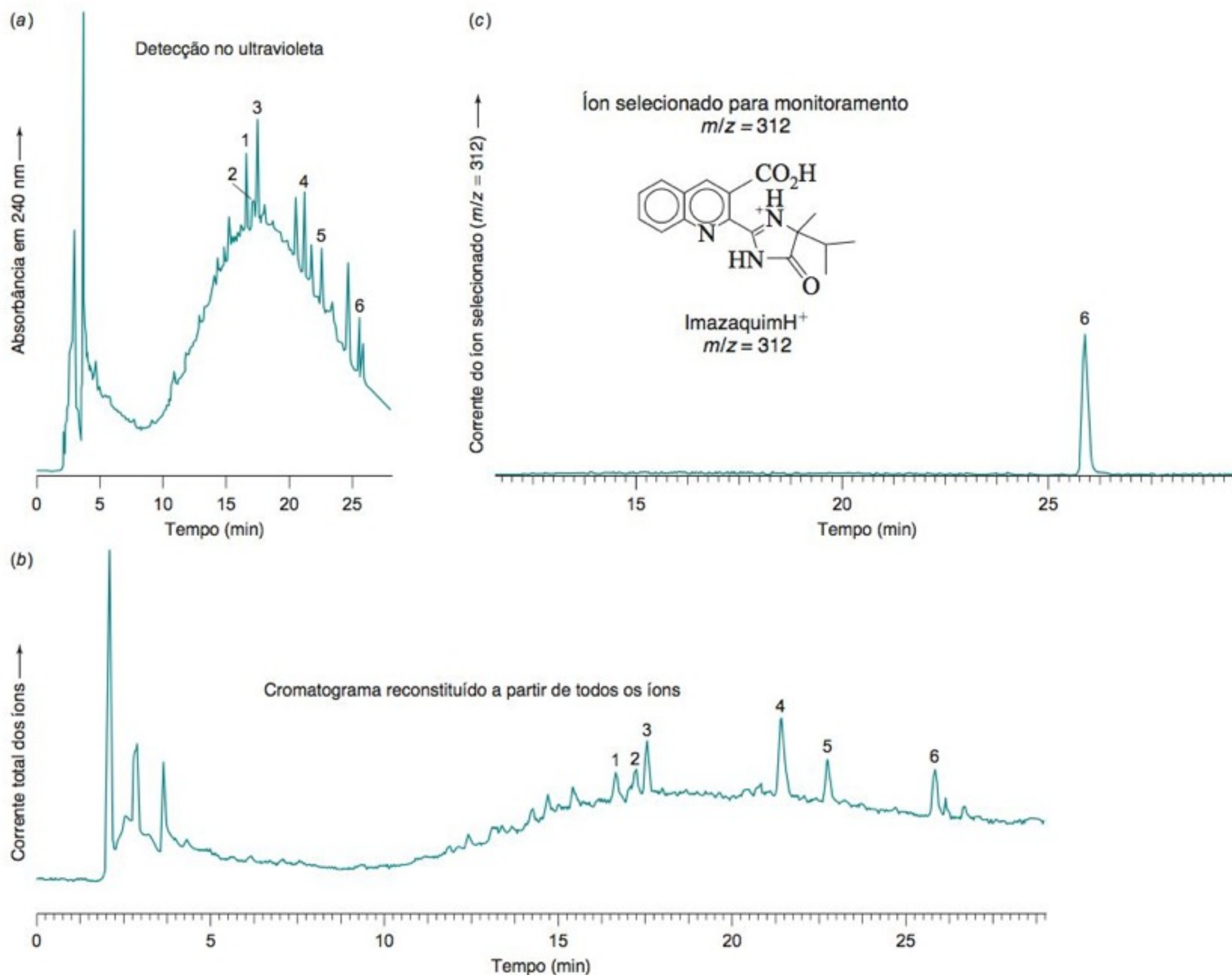


FIGURA 21-24 Cromatogramas de herbicidas (representados pelos números de 1 a 6), adicionados propositalmente à água de um rio, em um nível próximo de 1 ppb. Os resultados demonstram um aumento na razão sinal/ruído devido ao monitoramento seletivo de íons. (a) Detecção no ultravioleta em 240 nm. (b) Cromatograma reconstituído a partir de todos os íons obtido por electrospray. (c) Monitoramento seletivo de íons em $m/z = 312$ obtido por electrospray. [De A. Laganà, G. Fago e A. Marino, "Simultaneous Determination of Imidazolinone Herbicides from Soil and Natural Waters", *Anal. Chem.* **1998**, 70, 121.]

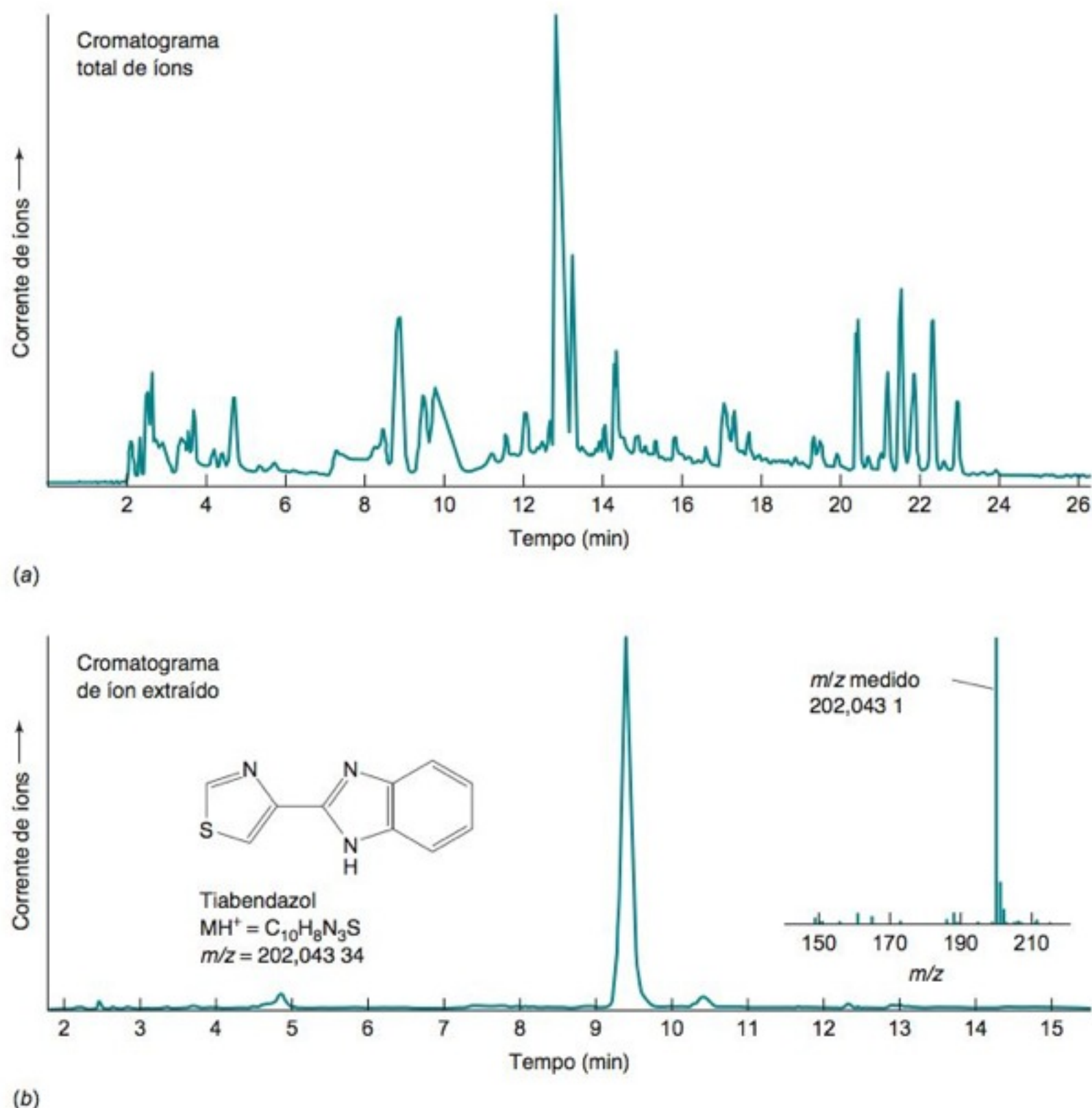
massa de alta resolução por tempo de voo, é possível pesquisar 100 pesticidas de imediato em extratos de alimentos. O espectrômetro por tempo de voo permite uma identificação praticamente inequívoca de moléculas pequenas, como os pesticidas, por determinações exatas de massas com incertezas de ~ 1 -2 partes por milhão em m/z . Os componentes de refrigerantes, com sucos de frutas, isolados por extração em fase sólida (Seção 27-3), foram separados por cromatografia líquida para que se obtivesse o complexo cromatograma de íons mostrado na parte superior da Figura 21-25. Quando a janela do cromatograma de íon extraído foi fixada em $m/z = 202,043 \pm 0,01$ para encontrar o pesticida tiabendazol, um pico principal em 9,31 min foi observado. Os níveis combinados de vários pesticidas encontrados na maioria dos refrigerantes testados, provenientes de diversos países, excedem os níveis máximos admitidos pela Comunidade Europeia em água potável por fatores de 10 até 35.

Monitoramento Seletivo de Reações

A seletividade e a razão sinal/ruído em um cromatograma podem ser expressivamente melhoradas pelo **monitoramento seletivo de reações**, ilustrado na Figura 21-26, com um *espectrômetro de massa quadrupolar triplo*. Uma mistura de íons entra no quadrupolo Q1, que libera apenas um **íon precursor** selecionado para o segundo estágio, Q2. O segundo estágio deixa passar todos os íons com todas as massas para o terceiro estágio, Q3. Entretanto, enquanto está dentro de Q2, que é chamado de *célula de colisão*, o íon precursor colide com moléculas de N₂ ou Ar em uma pressão de $\sim 10^{-3}$ a 10^{-1} Pa ($\sim 10^{-5}$ a 10^{-3} Torr) e

O monitoramento seletivo de reações é uma das várias técnicas implementadas em filtros de massas conectados em série. Esse conjunto de técnicas é conhecido como *espectrometria de massa tandem* ou *espectrometria de massa/espectrometria de massa*, ou simplesmente *MS/MS*.

FIGURA 21-25 (a) Cromatograma de íons totais de pesticidas presentes em refrigerantes baseados em sucos de frutas do aeroporto de Gatwick, Londres. (b) Cromatograma de íon extraído para o tiabendazol, com a janela de $m/z = 202,043 \pm 0,01$. O detalhe mostra o espectro de massa do pico do tiabendazol em 9,31 min. [De J. F. García-Reyes, B. Gilbert-López, A. Molina-Díaz e A. R. Fernández-Alba, "Determination of Pesticide Residues in Fruit-Based Soft Drinks", *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8966.]



se fragmenta formando os **íons produto**. O quadrupolo Q3 permite que somente determinados íons produto passem para o detector.

O monitoramento seletivo de reações é extremamente seletivo para o analito de interesse. Um exemplo é a dosagem de estrogênios humanos em esgotos, em concentrações de partes por trilhão (ng/L). Os estrogênios são hormônios envolvidos na ovulação feminina. O estrogênio sintético 17α -etinilestradiol (sigla inglesa EE_2) é uma substância anticoncepcional. Mesmo em concentrações de partes por trilhão, alguns estrogênios podem causar perturbações na reprodução de peixes.

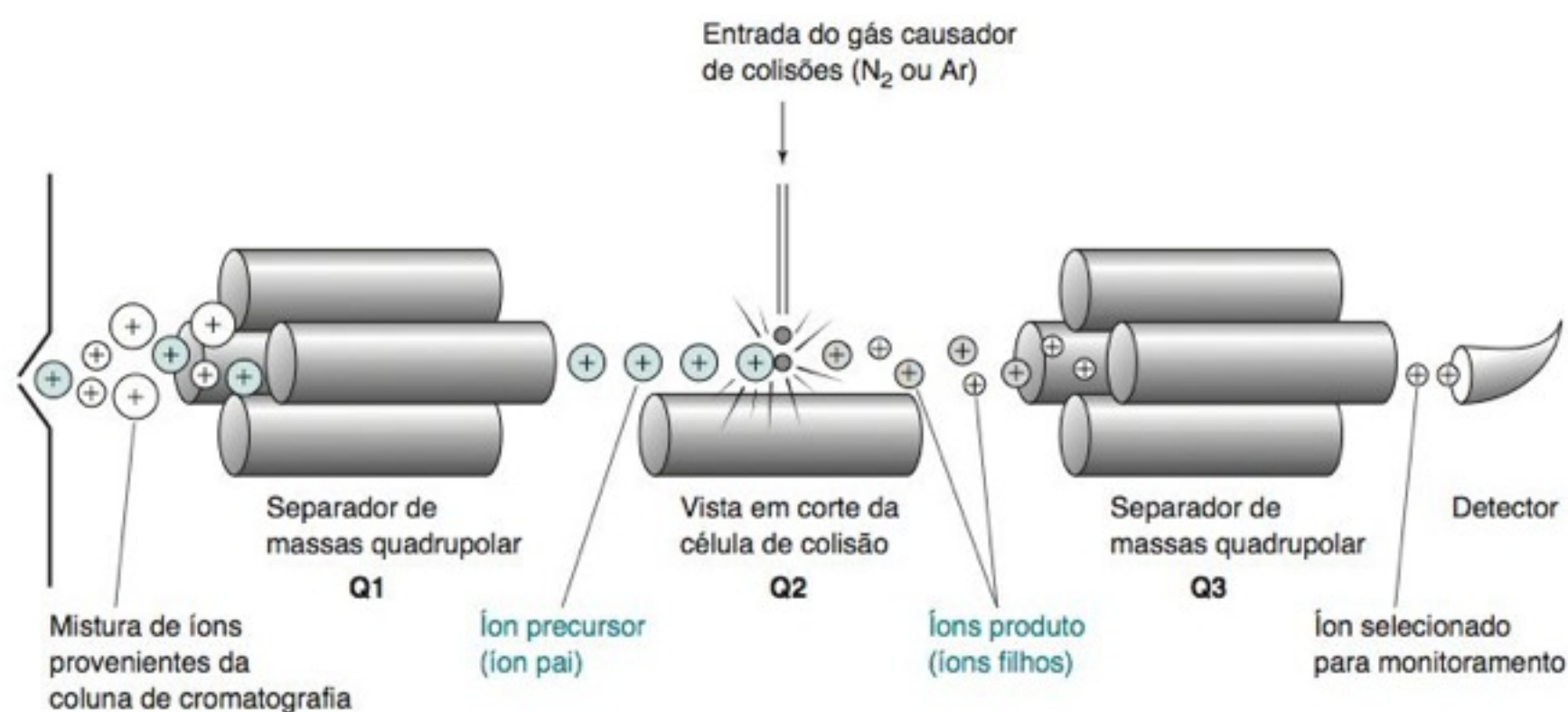
Um projeto desenvolvido na Itália mediu os estrogênios provenientes de resíduos humanos em ambientes aquáticos. Imagine a complexidade desse problema. O esgoto contém milhares de compostos orgânicos – muitos em altas concentrações. Até recentemente, medir nanogramas de um analito estava além da capacidade da química analítica. Foi necessária alguma *preparação de amostra* para remover compostos polares do analito menos polar e para *pré-concentrar* o analito. O esgoto bruto (150 mL) foi filtrado para remover partículas $>1,5\ \mu m$ e passou através de um cartucho de *extração em fase sólida* (Seção 27-3), contendo um adsorvente de carbono que reteve o analito. O cartucho foi lavado com solventes polares para remover materiais polares. A fração contendo os estrogênios foi retirada do cartucho por meio de uma mistura de diclorometano e metanol. Essa fração foi evaporada e dissolvida em 200 μL de uma solução aquosa contendo outro estrogênio como um padrão interno. Um volume de 50 μL foi injetado na coluna cromatográfica.

A Figura 21-27a mostra o espectro de massas de dissociação ativada por colisão da molécula desprotonada do estrogênio EE_2 . O *íon precursor* $[M-H]^-$ ($m/z = 295$) obtido por electrospray foi isolado pelo separador de massas Q1 da Figura 21-26 e enviado para Q2, onde sofreu uma *dissociação ativada por colisão*. Todos os fragmentos com $m/z > 140$ foram analisados por Q3, obtendo-se o espectro de massas da Figura 21-27a. Para o *monitoramento seletivo de íons* subsequente, somente os *íons produto* em $m/z = 159$ e $m/z = 145$ foram selecionados por Q3. O cromatograma na Figura 21-27b mostra o sinal proveniente desses íons produto quando $m/z = 295$ foi selecionado por Q1. Pela área do pico para o EE_2 , sua concentração no esgoto foi calculada como sendo 3,6 ng/L. Espantosamente,

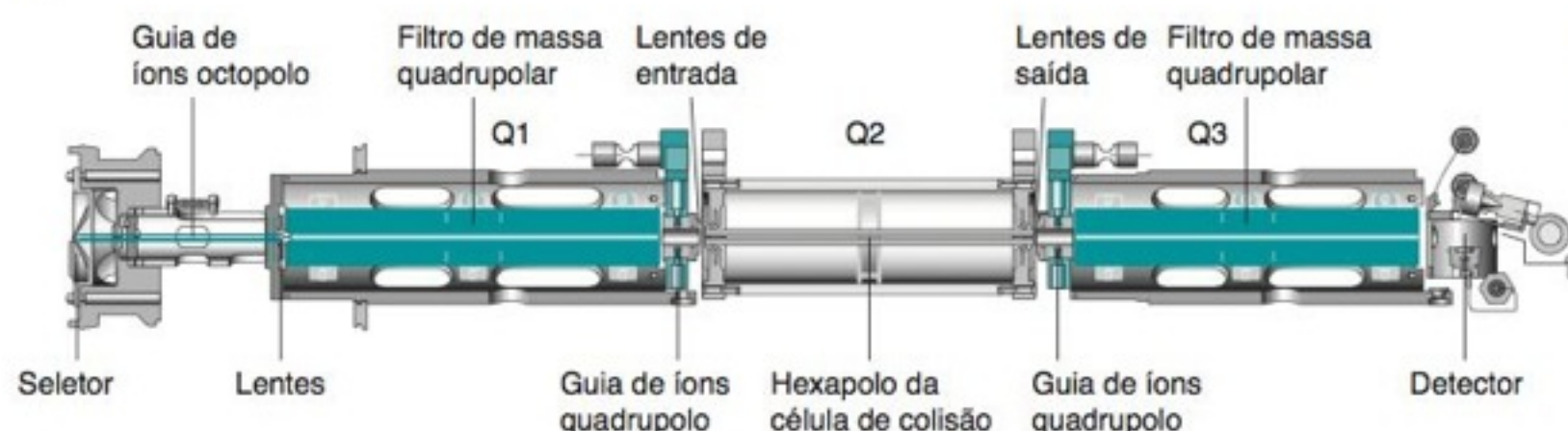
Na *pré-concentração*, o analito é coletado a partir de 150 mL e dissolvido em 200 μL . A concentração aumenta de um fator de

$$\frac{150 \times 10^{-3}\ L}{200 \times 10^{-6}\ L} = 750$$

Uma concentração no esgoto de 3,6 ng/L aumenta para $750 \times 3,6\ ng/L = 2,7\ \mu g/L$ na amostra para a cromatografia.



(a)



(b)

FIGURA 21-26 (a) Princípio do monitoramento seletivo de reações, chamado também de espectrometria de massa tandem, espectrometria de massa/espectrometria de massa, ou MS/MS. (b) Vista em corte longitudinal de um espectrômetro de massa quadrupolar triplo. [Cortesia de Agilent Technologies, Santa Clara, CA.]

existem outros compostos que contribuem para os sinais espectrais de massas para este mesmo conjunto de massas ($295 \rightarrow 159 + 145$) em tempos de eluição de 15-18 min. O EE_2 foi identificado por seu tempo de retenção e seu espectro de massas completo.

Desde o estudo pioneiro, o problema disseminado da presença de produtos farmacêuticos e drogas ilícitas em esgoto urbano foi reconhecido.³² Os resíduos que geramos encontram seu caminho das águas residuais para a água potável e o meio ambiente.

Outras combinações envolvendo separadores de massa podem ser usadas para o monitoramento seletivo de reações. Por exemplo, na Figura 21-19, o coletor de íons linear pode selecionar um íon precursor e realizar uma dissociação ativada por colisão. Os íons produto serão analisados pelo *orbitrap*.

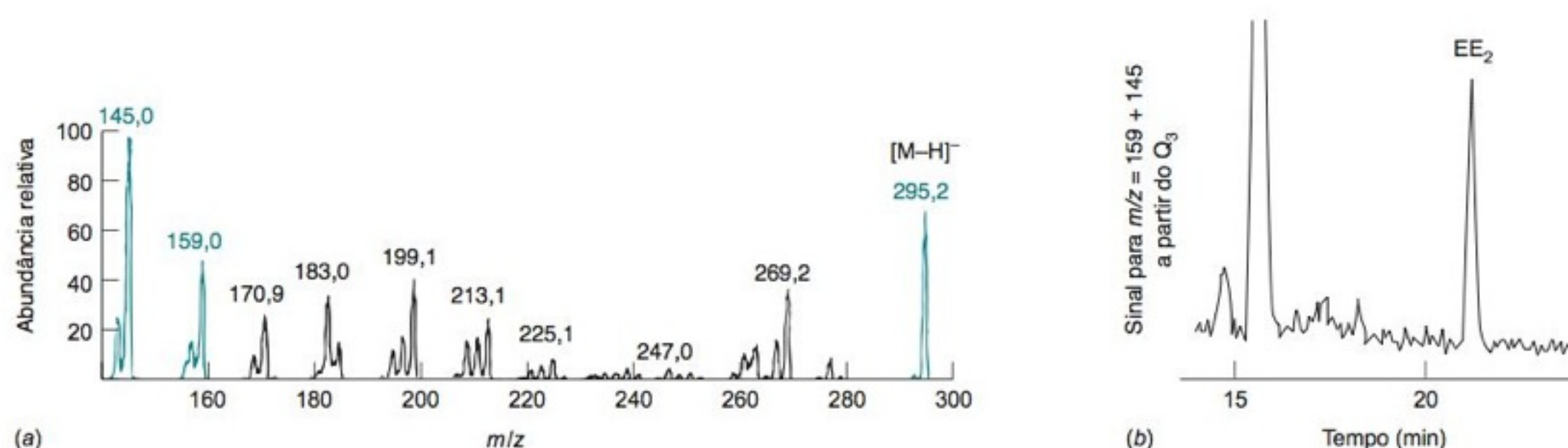


FIGURA 21-27 (a) Espectro de massa tandem, por electrospray, do estrogênio EE_2 puro. O íon $[M-H]^-$ ($m/z = 295$) foi selecionado pelo quadrupolo Q1 na Figura 21-26, dissociado em Q2 e o espectro completo de fragmentos foi medido por Q3. (b) Cromatograma de monitoramento seletivo de reações mostrando a eluição de 3,6 ng/L do estrogênio EE_2 extraído do esgoto. O sinal é a soma de $m/z = 159 + m/z = 145$ a partir de Q3, quando $m/z = 295$ foi selecionado por Q1. [De C. Baronti, R. Curini, G. D'Ascenzo, A. di Corcia, A. Gentili e R. Samperi, "Monitoring Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water", *Environ. Sci. Tech.* **2000**, 34, 5059.]

EMⁿ: ciclos sucessivos de monitoramento seletivo de reações. O íon produto de um ciclo se torna o íon precursor do próximo ciclo.

O Boxe 21-4 descreve a técnica de ionização por dessorção a laser com auxílio de matriz (sigla inglesa MALDI), a outra maneira de se introduzir proteínas em um espectrômetro de massa.

A massa é a soma da massa da proteína (M) mais a massa de n átomos de hidrogênio ($n \times 1,008$).

O espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo tridimensional na Figura 21-16 pode fazer o monitoramento seletivo de reações sem a necessidade de acessórios. Após a injeção de íons coletados com diferentes m/z , todos, exceto um com m/z específico, são deliberadamente ejetados. Os íons precursores com um único m/z que restam no coletor de íons ganham então energia cinética através do aumento da amplitude do campo elétrico de radiofrequência aplicado. O aumento da energia leva a dissociações por colisão com os átomos do gás hélio no coletor de íons. Os íons produto são retidos no coletor, mas não têm energia cinética suficiente para dissociações adicionais por colisão. Após um período de dissociação do íon precursor, os íons produto são ejetados para o detector a fim de se obter um espectro de massa.

Esse processo pode ser repetido selecionando-se um íon produto para uma nova dissociação. O processo repetido é denominado EMⁿ, que significa repetições múltiplas do monitoramento seletivo de reações. O interessante da EMⁿ com captura de íons por quadrupolo tridimensional é que todo o processo acontece em uma seção do instrumento sob o controle de um programa computacional. Para realizar mais ciclos de monitoramento seletivo de reações com o equipamento da Figura 21-26 são necessários novos estágios Q2 e Q3 para cada ciclo, o que não é viável.

Electrospray de Proteínas

A técnica de electrospray é adequada para o estudo de macromoléculas carregadas, como, por exemplo, proteínas.^{35,36} Esta técnica já foi utilizada para estudar vírus intactos com massas de até 40 MDa.³⁷ Uma proteína típica tem cadeias laterais de ácidos carboxílicos e aminas (Tabela 9-1) que lhe proporciona uma carga líquida positiva ou negativa, dependendo do pH do meio. O electrospray (Figura 21-21) ejeta os íons já existentes da solução para a fase gasosa.

Cada pico no espectro de massa da proteína transferrina, na Figura 21-28, tem sua origem a partir de moléculas com números diferentes de prótons, MH_n^{n+} .³⁸ Embora tenhamos estabelecido os valores da carga para quatro dos picos presentes, não sabemos o significado dessas cargas sem analisarmos o espectro. Se pudermos determinar a carga de cada uma das espécies, podemos determinar a massa molecular, M , da proteína neutra.

Para determinarmos a carga, consideramos um pico com $m/z = m_n$ obtido a partir da molécula neutra mais n prótons.

$$m_n = \frac{\text{massa}}{\text{carga}} = \frac{M + n(1,008)}{n} = \frac{M}{n} + 1,008 \Rightarrow m_n - 1,008 = \frac{M}{n} \quad (21-4)$$

O pico seguinte, em m/z menor, deve ter $n + 1$ prótons e uma carga igual a $n + 1$. Para este pico

$$m_{n+1} = \frac{M + (n + 1)(1,008)}{n + 1} = \frac{M}{n + 1} + 1,008 \Rightarrow m_{n+1} - 1,008 = \frac{M}{n + 1} \quad (21-5)$$

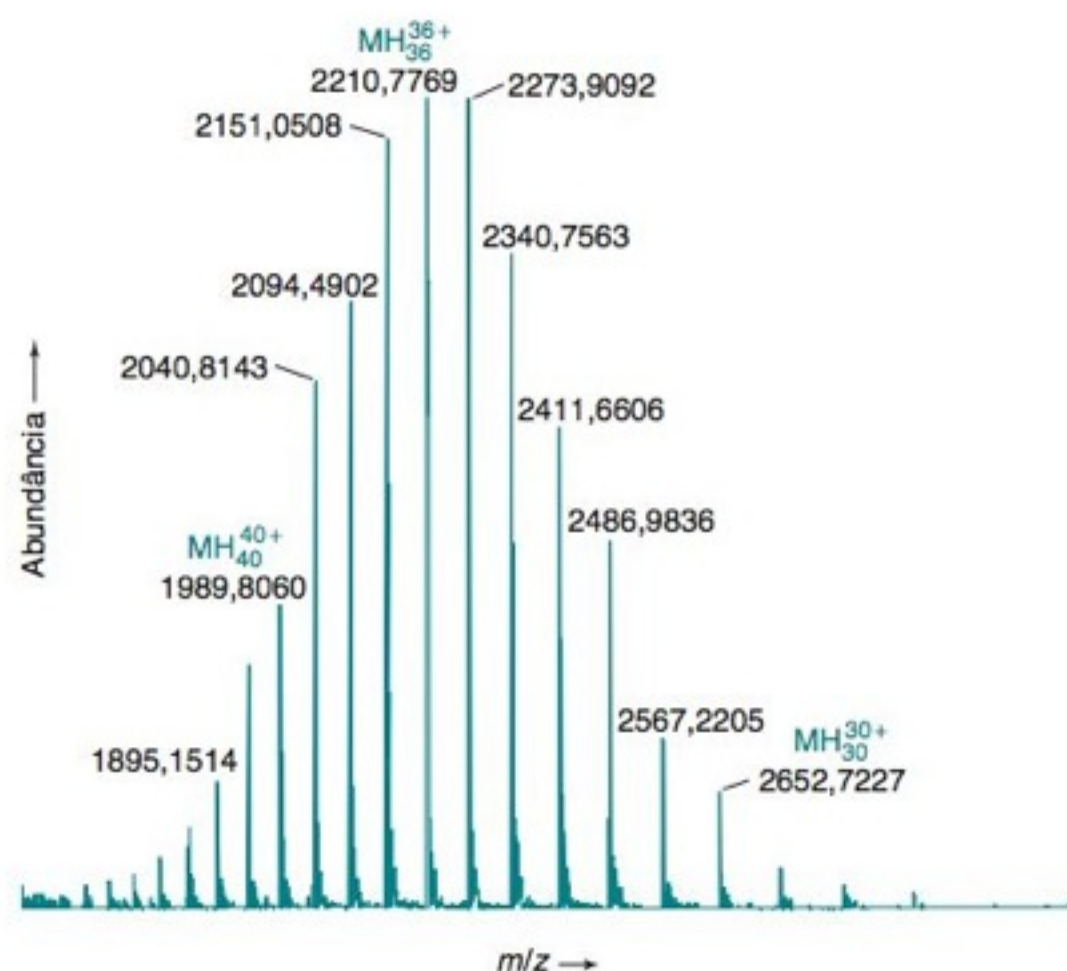


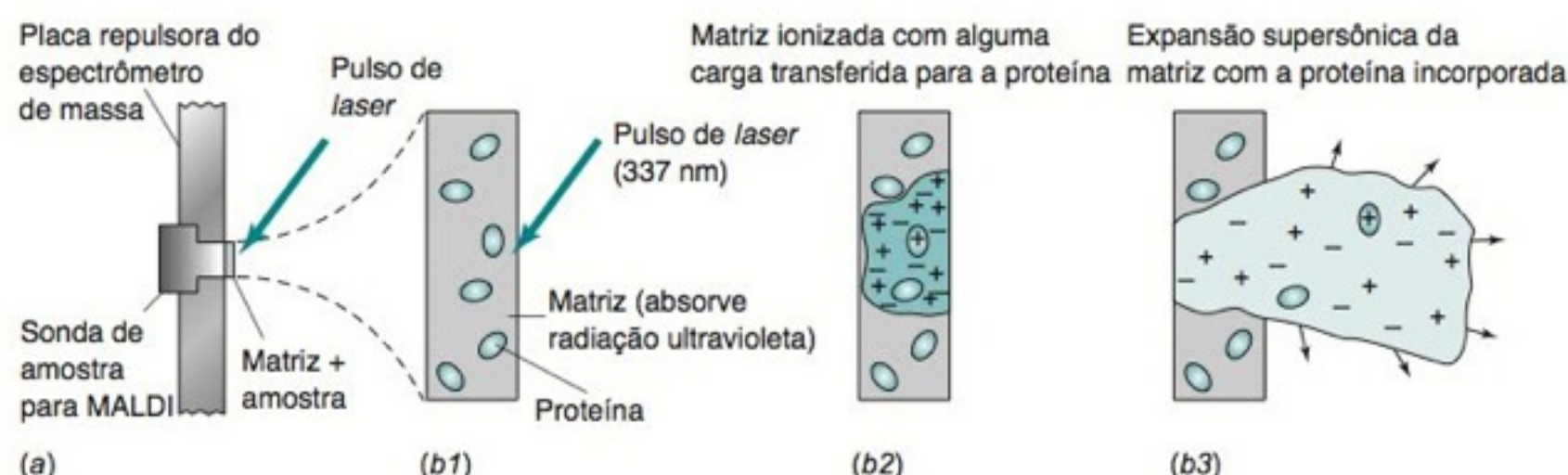
FIGURA 21-28 Espectro de massa de electrospray por tempo de voo de um pico cromatográfico de troca aniônica contendo a proteína transferrina com um conjunto específico de substituintes carboidrato. Os picos se originam de espécies com diferentes números de prótons, MH_n^{n+} . [De M. E. Del Castillo Busto, M. Montes-Bayón, E. Blanco-González, J. Meija e A. Sanz-Medel, "Strategies to Study Human Serum Transferrin Isoforms Using Integrated Liquid Chromatography ICPMS, MALDI-TOF and ESI-Q-TOF Detection: Application to Chronic Alcohol Abuse", *Anal. Chem.* **2005**, 77, 5615.]

BOXE 21-4 Ionização por Dessorção a Laser com Auxílio de Matriz

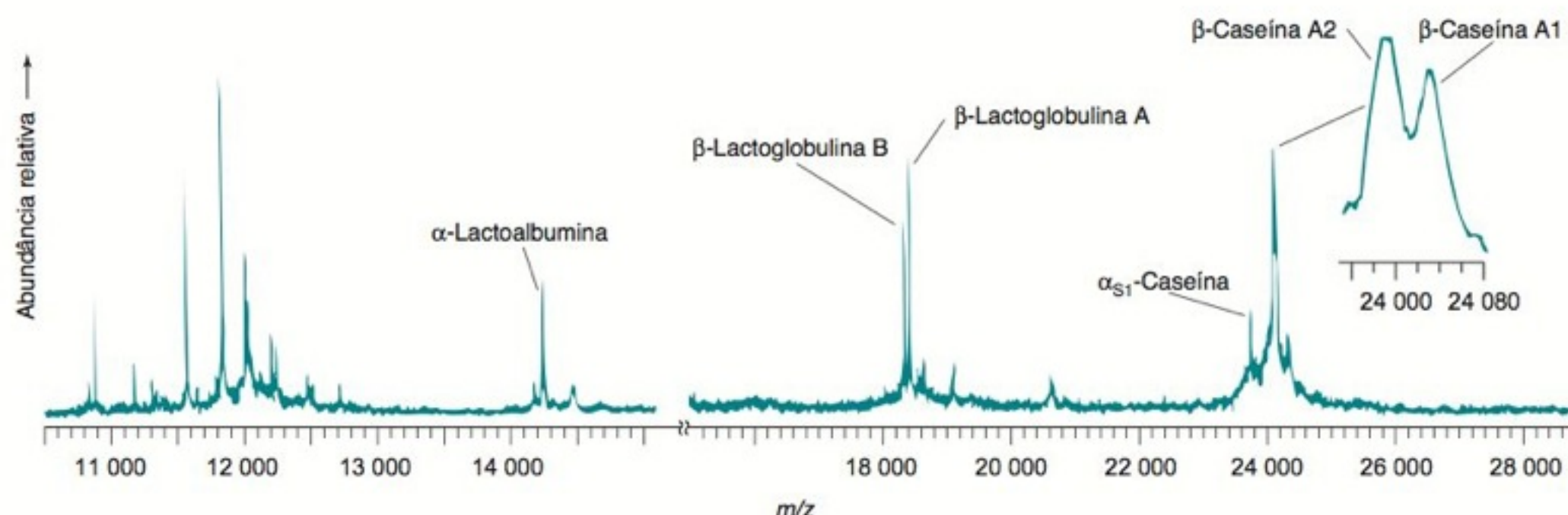
Os métodos que são atualmente mais comuns para se introduzir proteínas e outras macromoléculas em espectrômetros de massa são o electrospray e a **ionização por dessorção a laser com auxílio de matriz** (sigla inglesa **MALDI**).^{20,33} Na maioria das vezes a técnica MALDI é utilizada com espectrômetros de massa de tempo de voo, que podem medir valores de m/z até 10^6 . Para preparar a amostra para a MALDI, normalmente misturamos 1 μL de uma solução 10 μM do analito com 1 μL de uma solução 1-100 mM de um composto com absorção no ultravioleta, como, por exemplo, o ácido 2,5-di-hidroxibenzoico (a *matriz*). A mistura é feita diretamente sobre uma sonda que se adapta à região da fonte de íons do espectrômetro. A evaporação do líquido deixa uma mistura íntima de finos cristais da matriz mais o analito.

Para introduzir os íons na fase gasosa para a espectrometria de massa, um pulso curto de infravermelho ou ultravioleta

(600 ps de duração), obtido a partir de um *laser*, é direcionado para a amostra. Em consequência, a matriz evapora e se expande para a fase gasosa, carregando consigo o analito. O elevado valor da razão matriz/analito inibe a associação entre moléculas do analito e dá origem a espécies protonadas ou iônicas, que transferem carga para o analito, formando principalmente íons com uma única carga. Pouco após a expansão dos íons dentro da fonte, um pulso de potencial elétrico aplicado no contraeletrodo ejeta os íons para dentro do espectrômetro. O poder de resolução é 10^3 - 10^4 e a exatidão na massa pode ser de 0,005%-0,05%. O espectro a seguir mostra proteínas provenientes do leite que foram analisadas sem nenhum preparo prévio de amostra, a não ser a mistura com a matriz. Através desta técnica, é possível mapear as diferenças na composição química em diferentes regiões de uma célula, como um neurônio, através do direcionamento do *laser* para diferentes partes da célula em estudo.³⁴



Sequência de eventos durante o processo de ionização por dessorção a laser com auxílio de matriz. (a) Mistura seca do analito e da matriz sobre a sonda de amostra inserida no contraeletrodo da fonte de íons. (b1) Vista ampliada do pulso de laser atingindo a amostra. (b2) A matriz é ionizada e vaporizada pelo laser e transfere alguma carga para o analito. (b3) O vapor se expande em uma velocidade supersônica, formando uma fase gasosa em forma de pluma.



Espectro de massa parcial do leite de vaca (contendo 2% de gordura) observado por MALDI/espectrometria de massa de tempo de voo. [De R. M. Whittall e L. Li, "Time-Lag Focusing MALDI-TOF Mass Spectrometry", *Am. Lab.*, December 1997, p. 30.]

Escrevendo a razão entre as expressões que se encontram destacadas nas Equações 21-4 e 21-5, temos

$$\frac{m_n - 1,008}{m_{n+1} - 1,008} = \frac{M/n}{M/(n+1)} = \frac{n+1}{n} \quad (21-6)$$

Resolvendo a Equação 21-6 para n , temos o valor da carga correspondente ao pico m_n :

$$n = \frac{m_{n+1} - 1,008}{m_n - m_{n+1}} \quad (21-7)$$

TABELA 21-3 Análise do espectro de massa por electrospray da tetrassialo-transferrina na Figura 21-28

$m/z \equiv m_n$ observado	$m_{n+1} - 1,008$	$m_n - m_{n+1}$	Carga = $n =$ $\frac{m_{n+1} - 1,008}{m_n - m_{n+1}}$	Massa molecular = $n \times (m_n - 1,008)$
2 652,722 7	2 566,212 5	85,502 2	30,013 \approx 30	79 551,44
2 567,220 5	2 485,975 6	80,236 9	30,983 \approx 31	79 552,59
2 486,983 6	2 410,652 6	75,323 0	32,004 \approx 32	79 551,22
2 411,660 6	2 339,748 3	70,904 3	32,999 \approx 33	79 551,54
2 340,756 3	2 272,901 2	66,847 1	34,001 \approx 34	79 551,44
2 273,909 2	2 209,768 9	63,132 3	35,002 \approx 35	79 551,54
2 210,776 9	2 150,042 8	59,726 1	35,998 \approx 36	79 551,68
2 151,050 8	2 093,482 2	56,560 6	37,013 \approx 37	79 551,58
2 094,490 2	2 039,806 3	53,675 9	38,002 \approx 38	79 552,32
2 040,814 3	1 988,798 0	51,008 3	38,990 \approx 39	79 552,45
1 989,806 0	1 894,143 4		40	79 551,92
				média = 79 551,78 \pm 0,48

FONTE: M. E. Del Castillo Busto, M. Montes-Bayón, E. Blanco-González, J. Meija e A. Sanz-Medel, "Strategies to Study Human Serum Transferrin Isoforms Using Integrated Liquid Chromatography ICPMS, MALDI-TOF, and ESI-Q-TOF Detection: Application to Chronic Alcohol Abuse", *Anal. Chem.* **2005**, 77, 5615.

A quarta coluna na Tabela 21-3 mostra a carga n correspondente a cada pico, calculada usando a Equação 21-7. A carga do pico em $m/z = 2\,652,722\,7$ é $n = 30$. Este pico é assinalado como MH_{30}^{30+} . O pico seguinte em $m/z = 2\,567,220\,5$ é MH_{31}^{31+} , e assim por diante. Encontramos espécies altamente protonadas porque o solvente cromatográfico era ácido (95% em volume de acetonitrila + 5% em volume de H_2O + 0,2% em volume de ácido fórmico). Mesmo sem a adição do ácido fórmico, a eletrólise em um electrospray de íons positivos produz H^+ pela oxidação da água.

A partir de um pico qualquer, podemos determinar a massa da molécula neutra pelo rearranjo do lado direito da Equação 21-4:

$$M = n \times (m_n - 1,008) \quad (21-8)$$

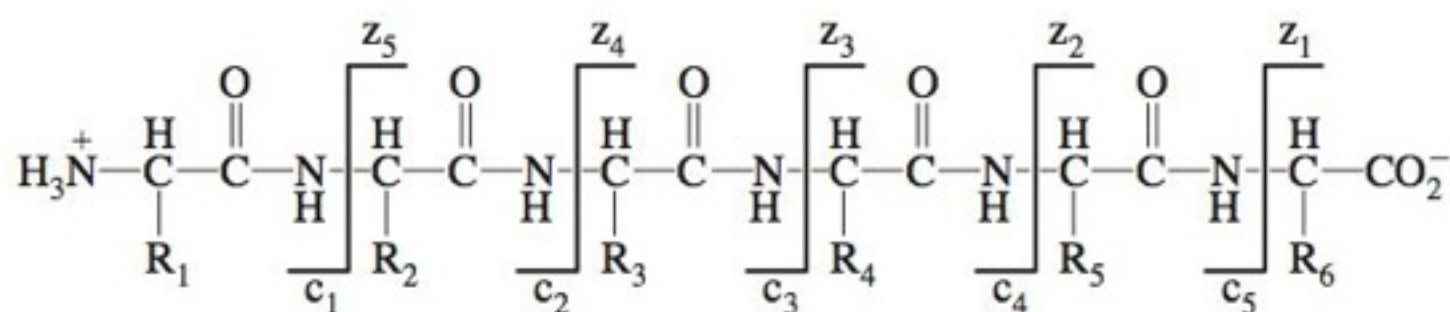
As massas calculadas com a Equação 21-8 aparecem na última coluna da Tabela 21-3. Uma limitação da exatidão na determinação da massa molecular se deve à exatidão na escala de valores de m/z . Para este trabalho, m/z foi calibrado com um padrão externo de poli(propilenoglicol).

Dissociação por Transferência de Elétrons para o Sequenciamento de Proteínas

Na abertura do Capítulo 9, vimos que as proteínas são constituídas por cadeias de aminoácidos que se mantêm unidas por meio de ligações amida (também chamadas ligações peptídicas). As proteínas são sintetizadas nos *ribossomas*, que são associações de RNA e proteína, cujo papel é transcrever a sequência do DNA em uma sequência correspondente de aminoácidos. Após a síntese, algumas proteínas são especificamente modificadas por enzimas para a adição de grupos como acetato, fosfato, carboidratos e lipídios, em cadeias laterais específicas de aminoácidos. Um ramo da bioquímica, chamada *proteômica*, busca caracterizar a estrutura e a função do conjunto completo de proteínas em um organismo.

A espectrometria de massa é a ferramenta principal para deduzir a sequência de aminoácidos em uma proteína. A proteína é convertida em cadeias menores por clivagem enzimática. As cadeias individuais são quebradas para gerar fragmentos com todos os comprimentos possíveis. A espectrometria de massa de alta resolução permite deduzir os aminoácidos que estão presentes em cada fragmento. Um computador pode utilizar essas informações para reconstruir a sequência de aminoácidos.

A **dissociação por transferência de elétrons** é um método seletivo para clivar polipeptídeos em fragmentos em um espectrômetro de massa.³⁹ Esse processo envolve a transferência exotérmica de um elétron de um ânion em fase gasosa para um cátion polipeptídico em fase gasosa, com a quebra concomitante da ligação. Na cadeia de aminoácidos vista a seguir,

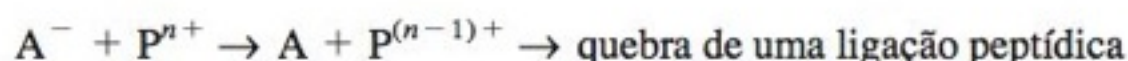


a quebra ocorre em cada posição indicada para formar 10 possíveis fragmentos carregados, denominados c_1 a c_5 e z_1 a z_5 . Nos fragmentos c , a carga se localiza à esquerda da ligação que foi quebrada. Nos fragmentos z , a carga está à direita da ligação que foi quebrada. Ao contrário da dissociação ativada por colisão, a dissociação por transferência de elétrons não quebra outras ligações na cadeia peptídica ou nos grupos laterais, incluindo grupos como fosfato ou carboidrato, ligados a cadeias laterais.

O espectrômetro de massa da Figura 21-19, caso esteja equipado com duas fontes de electrospray, pode realizar a dissociação por transferência de elétrons para o sequenciamento de polipeptídeos.⁴⁰ Os cátions polipeptídicos produzidos pelo electrospray por 0,2 s são aprisionados no coletor de íons linear e estocados na seção inferior pela aplicação de potenciais apropriados. A fonte de polipeptídeos é, então, desligada e, após 0,4 s, uma solução de ácido 9-antracenocarboxílico é injetada em uma segunda fonte de electrospray por 0,2 s. Os ânions 9-antracenocarboxilato são capturados na seção superior do coletor de íons linear. A descarboxilação ativada por colisão no coletor de íons produz o ânion A^- :



Os potenciais são então ajustados para que os cátions e os ânions presentes em seções opostas do coletor de íons se misturem. O ânion A^- transfere um elétron para um polipeptídeo P^{n+} , induzindo, assim, a dissociação por transferência de elétron de uma ligação peptídica:



Ligações diferentes são quebradas em moléculas individuais, formando-se todos os possíveis fragmentos c e z mostrados anteriormente. A reação é interrompida pela ejeção dos ânions do coletor de íons. Ao final, os cátions peptídicos são expelidos e os valores exatos de m/z são medidos com o *orbitrap* na Figura 21-19. Com uma exatidão de 1 parte por milhão em m/z , a maioria dos produtos de dissociação por transferência de elétrons com $m/z < 1\,000$ pode ser identificada sem ambiguidade como peptídeos terminais em N ou C.⁴¹

21-5 Amostragem ao Ar Livre para Espectrometria de Massa

Desde 2004, foram introduzidas novas técnicas de amostragem por meio de vaporização e ionização de analitos diretamente a partir da superfície de objetos ao ar livre, com poucos danos a estes. Essa possibilidade de amostragem abre novas perspectivas para a análise quantitativa por espectrometria de massa.

Análise Direta em Tempo Real (ADTR)

Uma fonte de **análise direta em tempo real (ADTR, sigla inglesa DART)** produz He eletronicamente excitado ou N_2 vibracionalmente excitado, que são direcionados à superfície de um objeto a ser amostrado ao ar livre. Na Figura 21-29, o gás aquecido flui através de um eletrodo em forma de agulha, mantido entre +1 e +5 kV em relação a um contraeletrodo aterrado na forma de um disco perfurado. A descarga luminescente de um plasma contém elétrons, íons e espécies neutras excitadas. Os eletrodos 1 e 2 são mantidos em potenciais positivos para a espectrometria de massa de íons positivos, e em potenciais negativos para a espectrometria de massa de íons negativos. Sob potenciais positivos, os eletrodos 1 e 2 evitam que os cátions saiam da fonte de ADTR. Sob potenciais negativos, os ânions e os elétrons são retidos.

O canhão de ADTR é direcionado para o objeto a ser amostrado. Com uma fonte de hélio, os átomos excitados desse gás com uma energia de 19,8 eV (identificados como 2^3S e mostrados como He^* na margem) reagem com o vapor d'água atmosférico, produzindo

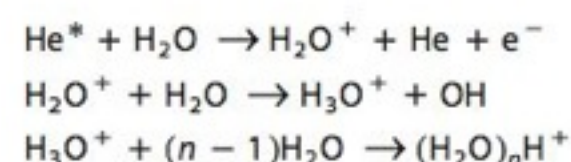
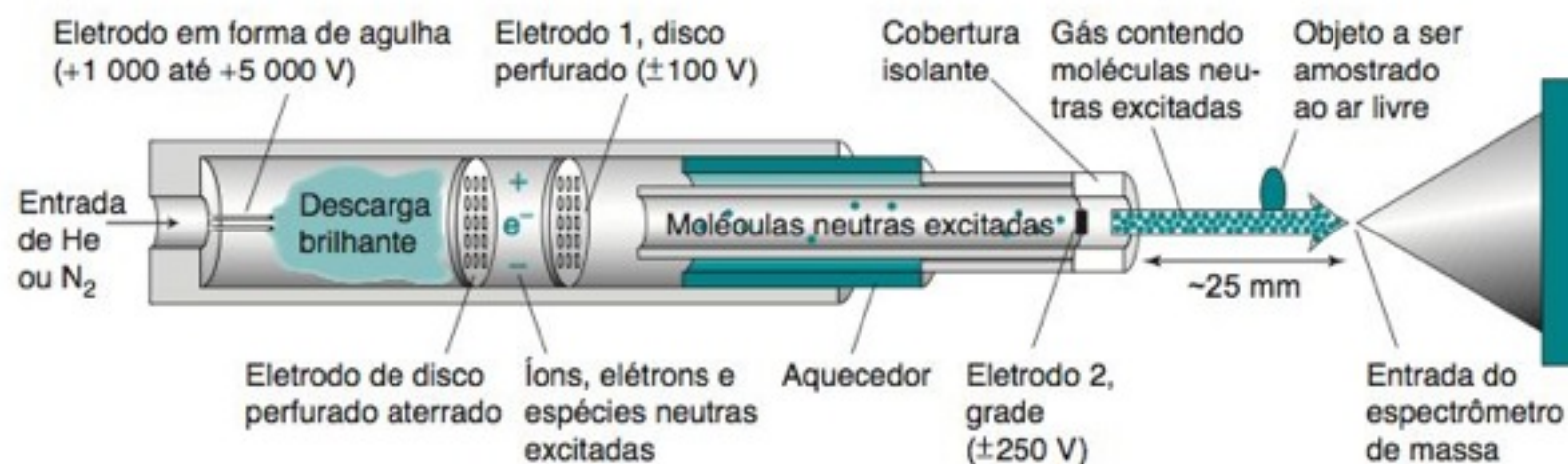


FIGURA 21-29 Fonte para Análise Direta em Tempo Real (ADTR). [Adaptado de R. B. Cody, J. A. Laramée e H. D. Durst, "Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air Under Ambient Conditions", *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 2297 and JEOL USA, Peabody, MA.]



agregados de água protonados. Esses agregados podem reagir com o analito M na superfície de um objeto, produzindo íons MH^+ . Outras reações químicas podem produzir $(M-H)^-$, M^- , ou adutos como $(M+NH_4)^+$ ou $(M+Cl)^-$.

Se a amostra é uma semente de papoula, as duas espécies principais observadas em um espectrômetro de massa de alta resolução por tempo de voo são as moléculas protonadas (morfina) H^+ ($C_{17}H_{19}NO_3H^+$ em m/z 286,144 3) e (codeína) H^+ ($C_{18}H_{21}NO_3H^+$ em m/z 300,161 1).⁴² Uma análise quantitativa em separado mostra que as sementes de papoula contêm ~33 e ~14 $\mu g/g$ (ppm) de morfina e codeína, respectivamente.

Plasma de Baixa Temperatura

Em uma técnica relacionada a ADTR, um plasma de baixa temperatura é criado passando He, Ar, N_2 ou ar à temperatura ambiente em um tubo de vidro contendo um fio aterrado no centro (Figura 21-30 e Prancha 26 do Encarte em Cores). O tubo é envolvido na sua face externa por um revestimento de cobre ao qual se aplica uma corrente alternada com potencial de 3 kV. As espécies excitadas no plasma se ionizam e arrancam moléculas de uma superfície como a pele humana, levando-as para dentro de uma fonte de um espectrômetro de massa. Não existe choque elétrico na superfície sob exame.

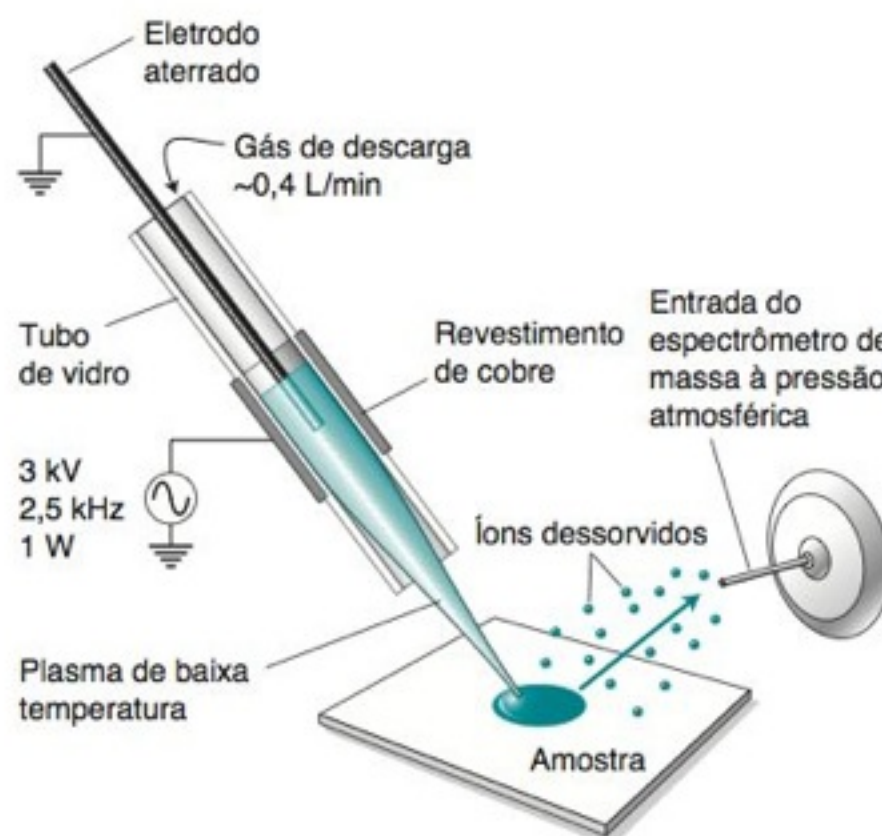


FIGURA 21-30 Plasma de baixa temperatura para amostragem de uma superfície ao ar livre. [De J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Muligan, X. Zhang, R. G. Cooks e Z. Ouyang, "Low-Temperature Plasma Probe for Ambient Desorption Ionization", *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 9097.]

Ionização de Dessorção por Electrospray (IDE)

Na **ionização de dessorção por electrospray** (sigla inglesa DESI, de *desorption electrospray ionization*), gotículas carregadas de tamanho da ordem de micrômetros criadas por electrospray de analito desprovido de solvente (Figura 21-21) são direcionadas para a superfície de um objeto sob exame.⁴³ O analito na superfície se dissolve nas gotículas. Um bombardeio adicional atinge as gotículas no ar e as direciona para a entrada de um espectrômetro de massa. Como na técnica de electrospray convencional, é comum observar íons de carga múltipla e adutos com metais alcalinos no espectro de massa.

A Figura 21-31 mostra o mapeamento de tintas em uma folha de papel por IDE. Uma mistura de metanol e água é dispersa por electrospray sobre a folha, a apenas 2 mm da ponta da saída do nebulizador. O espectro de massa (m/z 150-600) das gotículas rebatidas é registrado a cada 0,67 s. O papel é transcrito em pequenas etapas para se obter um mapa bidimensional. O sinal espectral de massa observado na área não escrita do papel é subtraído do sinal observado de uma área escrita a fim de se obter o espectro da tinta.

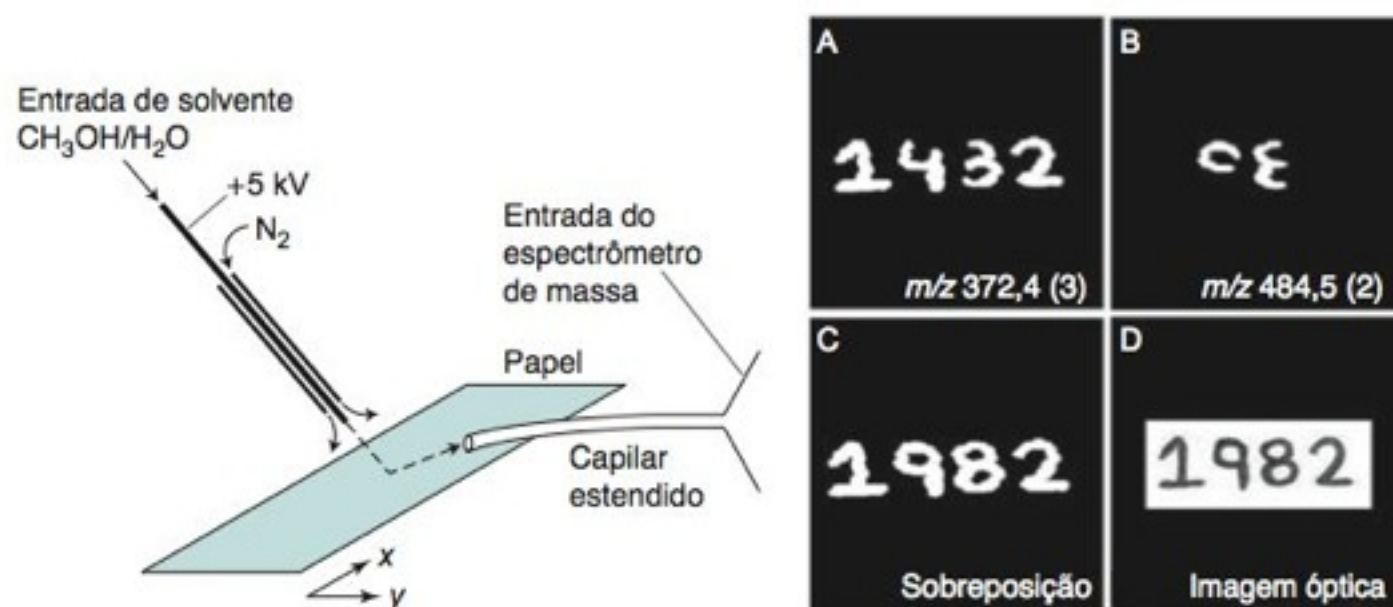
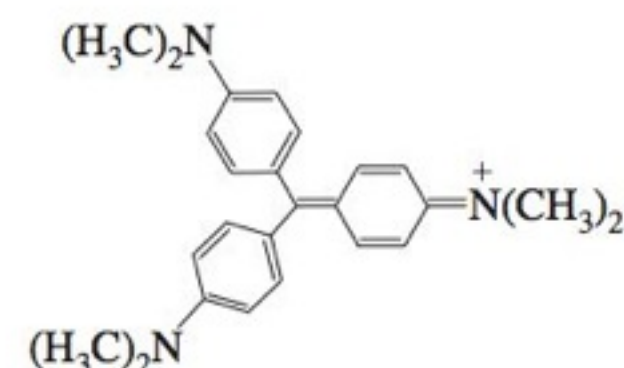


FIGURA 21-31 Mapeamento de tintas por ionização de dessorção por electrospray (IDE). As imagens A, B e C à direita são registros gráficos obtidos escaneando a folha de papel nas direções x e y abaixo da fonte de electrospray. D é a imagem óptica da superfície. [De D. R. Iffa, L.M. Gumaelius, L. S. Eberlin, N. E. Manicke e R. G. Cooks, "Forensic Analysis of Inks by Imaging Desorption Electrospray Ionization (DESI) Mass Spectrometry", *Analyst* **2007**, 132, 461.]

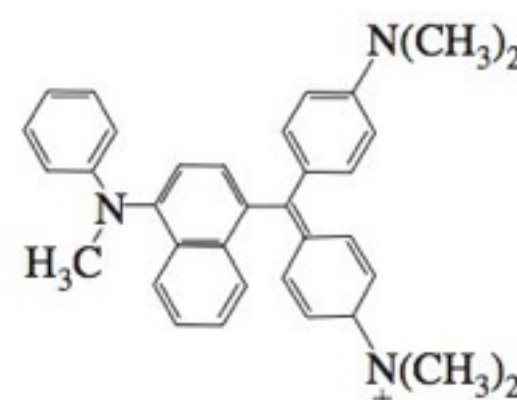
Neste exemplo, a data "1432" foi escrita com tinta azul. Então, uma segunda caneta azul foi usada para mudar de 4 para 9 e de 3 para 8 de modo que a nova data seja "1982". A segunda caneta possui uma tinta diferente da primeira, mas a diferença é sutil. O objetivo disso é mostrar que a data original havia sido alterada.

A primeira tinta era o Violeta Básico 3, cujo pico M^+ se localiza em m/z 372,243. A segunda tinta era o Azul Solvente 2, cujo pico M^+ está em m/z 484,275. A imagem A na Figura 21-31 mostra o monitoramento de íon extraído de m/z 372,4, com resolução de massa unitária. A área em branco indica onde a intensidade de m/z 372,4 é máxima, enquanto a área negra indica onde m/z 372,4 é mínima. Desse modo, a imagem A mostra onde a tinta com Violeta Básico 3 está localizada. A imagem B é obtida a partir do monitoramento de íon extraído de m/z 484,5, com resolução de massa unitária. Ele mostra onde a tinta contendo Azul Solvente 2 está localizada. Observa-se que a segunda tinta foi escrita sobre a primeira para mudar "1432" para "1982". A imagem C é a soma das imagens A e B. A imagem D é a imagem óptica da escrita.



Violeta Básico 3

$^{12}\text{C}_{25}^{1}\text{H}_{30}^{14}\text{N}_3^+$ m/z 372,243



Azul Solvente 2

$^{12}\text{C}_{34}^{1}\text{H}_{34}^{14}\text{N}_3^+$ m/z 484,275

Termos Importantes

análise direta em tempo real (ADTR)
cromatograma de íon extraído
cromatograma de íon selecionado
cromatograma reconstituído a partir de todos os íons
dissociação ativada por colisão
dissociação por transferência de elétrons
espectro de massa
espectrometria de massa

espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo linear
espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo tridimensional
espectrômetro de massa de dupla focalização
espectrômetro de massa de setor magnético
espectrômetro de massa *orbitrap*
espectrômetro de massa por tempo de voo

espectrômetro de massa quadrupolar de transmissão
espectrômetro de mobilidade iônica
fórmula para o número de anéis + duplas ligações
íon molecular
íon precursor
íon produto
ionização de dessorção por electrospray (IDE)
ionização por dessorção a *laser* com auxílio de matriz (MALDI)

ionização por electrospray
ionização por elétrons
ionização química
ionização química à pressão atmosférica
massa atômica
massa molecular
massa nominal
monitoramento seletivo de íons
monitoramento seletivo de reações
pico base
poder de resolução
regra do nitrogênio

Resumo

Íons são criados ou dessorvidos em uma fonte de íons de um espectrômetro de massa. Moléculas neutras são convertidas em íons através de ionização por elétrons (que produz o íon molecular M^+ e vários fragmentos) ou por ionização química (que tende a produzir o íon MH^+ e alguns poucos fragmentos). Um espectrômetro de massa de setor magnético separa íons gasosos acelerando-os por meio de um campo elétrico e defletindo-os em trajetórias distintas de acordo com seus diferentes valores

de razão carga/massa (m/z). Os íons são detectados por um multiplicador de elétrons, que funciona de forma semelhante a uma fotomultiplicadora em um espectrofotômetro. O espectro de massa é um gráfico da resposta do detector contra valores de m/z . Um espectrômetro de massa de dupla focalização atinge uma alta resolução por utilizar um setor elétrico e um setor magnético para selecionar íons com o mesmo valor de m/z em uma estreita faixa de energia cinética. Outros separadores

de massas incluem o espectrômetro de massa quadrupolar de transmissão, o espectrômetro de massa por tempo de voo, o espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo tridimensional, o espectrômetro de massa com coletor de íons linear e o espectrômetro de massa *orbitrap*. O instrumento de tempo de voo é capaz de adquirir dados em altas velocidades e tem um limite superior de massa praticamente ilimitado. O poder de resolução é definido como $m/\Delta m$ ou $m/m_{1/2}$, onde m é a massa que está sendo medida, Δm é a diferença de massas entre dois picos, separados por um vale com uma altura igual a 10% da média das intensidades dos picos, e $m_{1/2}$ é a largura de um pico a meia altura. Os espectrômetros por tempo de voo e com *orbitrap* podem produzir espectros de alta resolução. Um espectrômetro de mobilidade iônica separa os íons em fase gasosa através de suas diferentes mobilidades de migração, sob a ação de um campo elétrico, através do gás em pressão atmosférica.

Em um espectro de massa, o íon molecular corresponde ao maior valor de m/z de qualquer pico “significativo”, que não possa ser atribuído a isótopos ou a ruído de fundo. Para uma dada composição, devemos ser capazes de prever as intensidades relativas dos picos isotópicos em $M+1$, $M+2$ etc. Entre os elementos frequentemente encontrados, o Cl e o Br têm padrões isotópicos reveladores em termos de diagnósticos relativos à interpretação de espectros. A partir da composição molecular, a fórmula para anéis + duplas ligações facilita a proposição das estruturas. Um composto orgânico com um número ímpar de átomos de nitrogênio terá uma massa ímpar. Obtemos indicações sobre a estrutura molecular analisando a fragmentação de íons devida à quebra de ligações e aos rearranjos.

Os gases que emergem de uma coluna capilar na cromatografia gasosa podem ir diretamente para dentro da fonte de íons de um espectrômetro de massa com um bom sistema de bombeamento, de modo a fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre os componentes presentes em uma mistura. Para a cromatografia líquida, a ionização química à pressão atmosférica utiliza uma agulha de descarga, que causa um efeito elétrico corona, para criar uma variedade de íons gasosos. Por outro lado, o electrospray emprega alta voltagem na saída da coluna, combinada com um fluxo coaxial de N_2 gasoso, para criar um aerossol

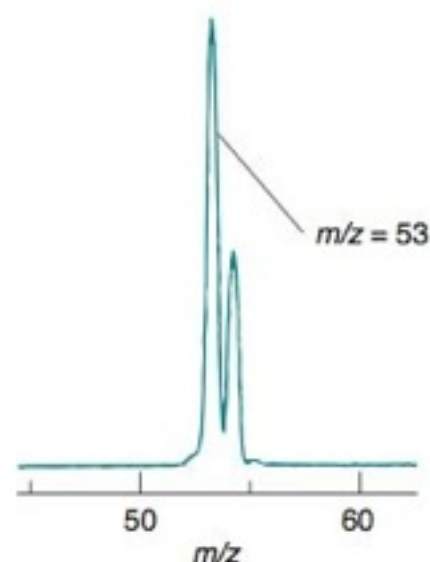
contendo as espécies carregadas que já se encontravam presentes na fase líquida. O analito está frequentemente associado a outros íons formando espécies como $[MNa]^+$ ou $[M(CH_3CO_2)]^-$. O controle de pH ajuda a garantir que os analitos selecionados estão na forma aniônica ou catiônica. Tanto a ionização química à pressão atmosférica quanto o electrospray tendem a formar íons não fragmentados. A dissociação ativada por colisão, para produzir íons fragmentados, é controlada pelo potencial elétrico no cone seletor na entrada do espectrômetro de massa. O electrospray de proteínas forma, normalmente, um conjunto de íons altamente carregados, como, por exemplo, MH_n^{n+} . A ionização por dessorção a laser com auxílio de matriz é uma maneira eficaz de produzir basicamente íons intactos de proteína, com carga +1, para serem usados na espectrometria de massa.

Um cromatograma reconstituído a partir de todos os íons mostra o sinal de todos os íons com valores superiores a um determinado valor de m/z , emergindo da coluna cromatográfica, em função do tempo. Um cromatograma de íon extraído mostra o sinal para um íon selecionado a partir do espectro de massa completo. O monitoramento seletivo de íons, para um único valor ou para alguns poucos valores de m/z , aumenta a relação sinal/ruído porque todo o tempo de análise é empregado apenas para analisar um ou poucos íons. No monitoramento seletivo de reações, um íon precursor selecionado por um filtro de massas entra em uma célula de colisão, onde se fragmenta em diferentes produtos. Um (ou mais de um) íon produto é então selecionado por um segundo filtro de massas antes de atingir o detector. Esse processo é extremamente seletivo para apenas um único tipo de analito e aumenta consideravelmente a razão sinal/ruído para esse analito. A dissociação por transferência de elétron é empregada no sequenciamento de proteínas, e se baseia na quebra de ligações amida em um polipeptídeo sem que outras ligações sejam afetadas.

Vários métodos podem ionizar moléculas na superfície de um objeto à pressão atmosférica. A análise direta em tempo real (ADTR) e o plasma de baixa temperatura usam hélio ou nitrogênio excitado para ionizar os analitos. A ionização de dessorção por electrospray (IDE) emprega um fluxo de solvente obtido por electrospray sobre uma superfície para arrancar íons.

Exercícios

21-A. Na figura vista a seguir, meça a largura a meia altura do pico em $m/z = 53$ e calcule o poder de resolução do espectrômetro de massa utilizado nas medidas através da expressão $m/m_{1/2}$. Você esperaria ser capaz de distinguir (resolver) dois picos em 100 e 101 Da?



Espectro de massa. [De V. J. Angelico, S. A. Mitchell e V. H. Wysocki, "Low-Energy Ion-Surface Reactions of Pyrazine with Two Classes of Self-Assembled Monolayers", *Anal. Chem.* **2000**, 72, 2603.]

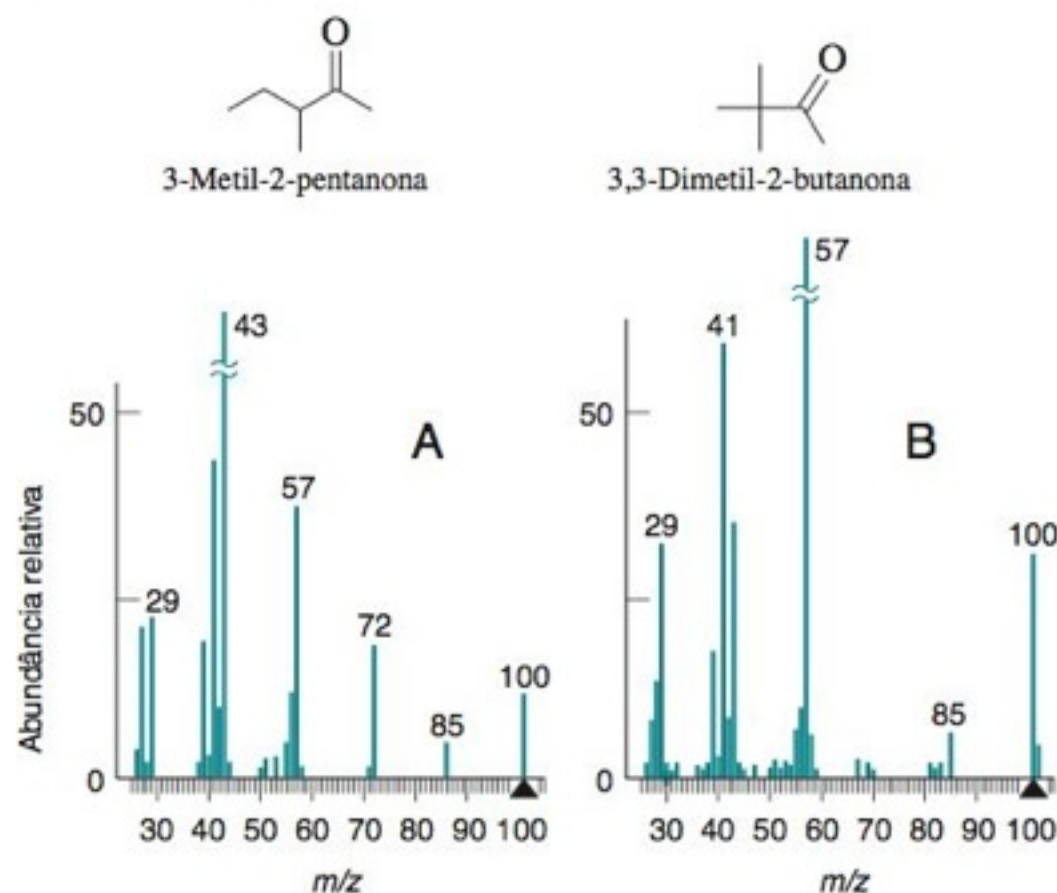
21-B. Que poder de resolução é necessário para distinguir o íon $CH_3CH_2^+$ do íon $HC\equiv O^+$?

21-C. Padrões isotópicos. Consideremos um elemento com dois isótopos cujas abundâncias naturais são a e b ($a + b = 1$). Se existem n átomos do elemento em um composto, a probabilidade de encontrarmos cada combinação de isótopos é calculada pela expansão matemática do binômio $(a + b)^n$. Para o carbono, as abundâncias são $a = 0,9893$ para o ^{12}C e $b = 0,0107$ para o ^{13}C . A probabilidade de encontrarmos 2 átomos de ^{12}C no acetileno, $HC\equiv CH$, é dada pelo primeiro termo da expansão $(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$. O valor de a^2 é $(0,9893)^2 = 0,9787$, de modo que a probabilidade de encontrarmos 2 átomos de ^{12}C no acetileno é 0,9787. A probabilidade de encontrarmos 1 átomo de ^{12}C + 1 átomo de ^{13}C é $2ab = 2(0,9893)(0,0107) = 0,0212$. A probabilidade de encontrarmos 2 átomos de ^{13}C é $b^2 = (0,0107)^2 = 0,000114$. O íon molecular, por definição, contém dois átomos de ^{12}C . O pico $M+1$ contém 1 átomo de ^{12}C e 1 átomo de ^{13}C . A intensidade de $M+1$ em relação a M^{++} será $(0,0212)/(0,9787) = 0,0217$. (Ignoramos nos cálculos o 2H , pois sua abundância natural é muito pequena.) Faça a previsão das quantidades relativas de $C_6H_4^{35}Cl_2$, $C_6H_4^{35}Cl^{37}Cl$ e $C_6H_4^{37}Cl_2$ no 1,2-diclorobenzeno. Construa um diagrama de barras da distribuição, semelhante ao da Figura 21-6.

21-D. (a) Determine o número de anéis + duplas ligações em uma molécula com a composição $C_{14}H_{12}$ e represente uma possível estrutura.

(b) Para um íon ou radical, a fórmula anéis + duplas ligações dá como resposta valores que não são inteiros, pois esta fórmula é baseada nas valências em moléculas neutras, com todos os elétrons emparelhados. Quantos anéis mais duplas ligações são previstos para o íon $C_4H_{10}NO^+$? Represente uma estrutura para o íon $C_4H_{10}NO^+$.

21-E. (a) Os espectros A e B, na figura a seguir, pertencem a dois isômeros do $C_6H_{12}O$. Explique como você pode dizer a que espectro corresponde cada isômero.



Espectros de massa de cetonas isoméricas com a fórmula $C_6H_{12}O$. [De NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database.⁹]

(b) A intensidade do pico $M+1$ em $m/z = 101$ está incorreta em ambos os espectros. Ela está inteiramente ausente no espectro A e é muito intensa (15,6% da intensidade de M^+) no espectro B. Qual deve ser a intensidade do pico $M+1$ em relação ao pico M^+ para a fórmula $C_6H_{12}O$?

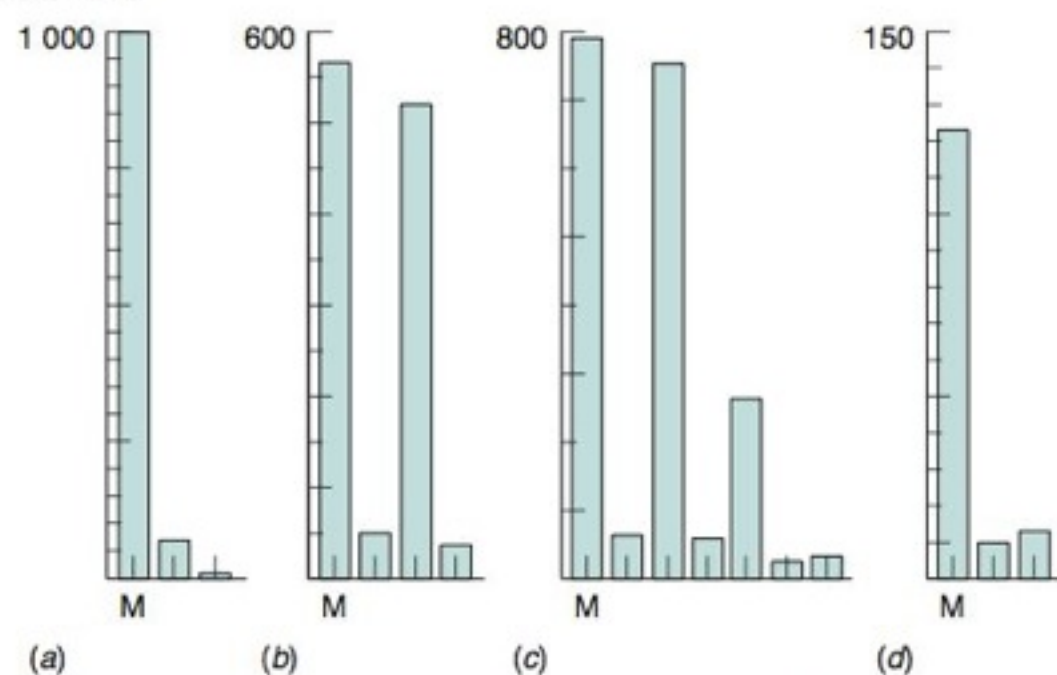
21-F. (Este é um problema longo, adequado para um trabalho em grupo.) As intensidades relativas para a região do íon molecular de vários compostos são vistas na figura a seguir. Sugira uma composição para cada molécula e calcule as intensidades esperadas dos picos isotópicos.

(a) m/z (intensidade): 94 (999), 95 (68), 96 (3)

(b) m/z (intensidade): 156 (566), 157 (46), 158 (520), 159 (35)

(c) m/z (intensidade): 224 (791), 225 (63), 226 (754), 227 (60), 228 (264), 229 (19), 230 (29)

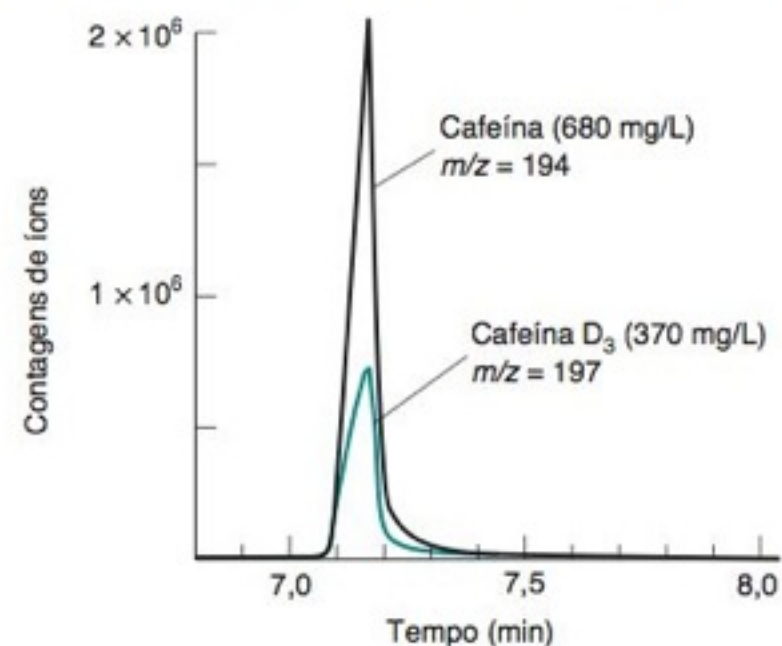
(d) m/z (intensidade): 154 (122), 155 (9), 156 (12) (Dica: contém enxofre)



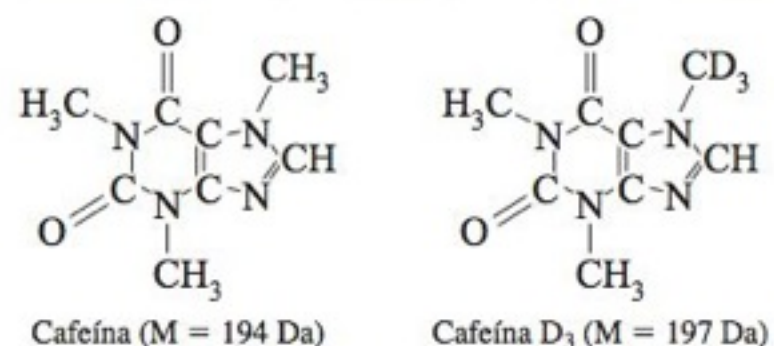
Espectros de massa. [De NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database.¹⁰]

21-G. Massas moleculares de proteínas a partir de electrospray. A enzima lisozima⁴⁴ exibe os picos de MH_n^+ em $m/z = 1\,789,1$, $m/z = 1\,590,4$, $m/z = 1\,431,5$, $m/z = 1\,301,5$ e $m/z = 1\,193,1$. Siga o procedimento da Tabela 21-3 para achar a massa molecular média desta enzima e o desvio-padrão associado.

21-H. Análise quantitativa por monitoramento seletivo de íons. O teor de cafeína em bebidas e na urina pode ser determinado adicionando-se cafeína D_3 como um padrão interno e usando-se o monitoramento seletivo de íons para medir cada composto por cromatografia gasosa. Na figura abaixo vemos os cromatogramas de massa da cafeína ($m/z = 194$) e da cafeína D_3 ($m/z = 197$), que têm aproximadamente o mesmo tempo de retenção.



Cromatograma de massa por monitoramento seletivo de íons da cafeína e da cafeína D_3 eluídas a partir de uma coluna capilar de cromatografia gasosa. [De D. W. Hill, B.T. McSharry e L. S. Trzupek, "Quantitative Analysis by Isotopic Dilution Using Mass Spectrometry", *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 907.]



Admita que os seguintes dados foram obtidos para misturas padrões:

Cafeína (mg/L)	Cafeína D_3 (mg/L)	Área do pico da cafeína	Área do pico da cafeína D_3
$13,60 \times 10^2$	$3,70 \times 10^2$	11 438	2 992
$6,80 \times 10^2$	$3,70 \times 10^2$	6 068	3 237
$3,4 \times 10^2$	$3,70 \times 10^2$	2 755	2 819

NOTA: O volume injetado foi diferente em todas as três corridas.

(a) Calcule o fator de resposta média na equação

$$\frac{\text{rea do sinal do analito}}{\text{rea do sinal do padrão}} = F \left(\frac{\text{concentração do analito}}{\text{concentração do padrão}} \right)$$

(b) Para a análise de um refrigerante do tipo cola, 1 000 mL do refrigerante foram tratados com 50 μ L de uma solução-padrão contendo 1,11 g/L de cafeína D_3 em metanol. A solução formada passou por um cartucho de extração que retém a cafeína. A seguir, foram retirados os solutos polares do cartucho através da lavagem com água. Então, a cafeína foi retirada do cartucho por meio de uma lavagem com um solvente orgânico, e este foi evaporado a secura. Dissolveu-se o resíduo em 50 μ L de metanol para a cromatografia gasosa. As áreas dos picos foram 1 144 para $m/z = 197$ e 1 733 para $m/z = 194$. Determine a concentração de cafeína (mg/L) no refrigerante.

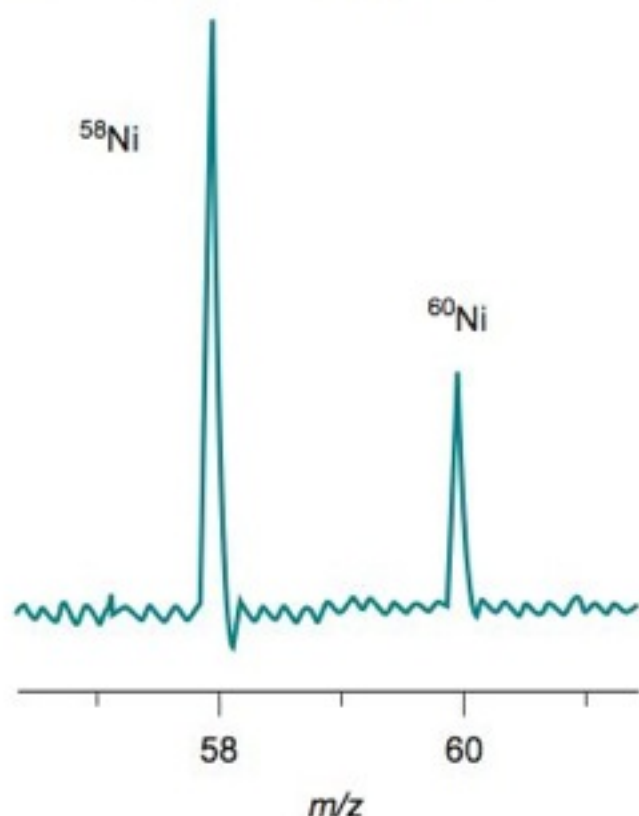
O que É Espectrometria de Massa?

21-1. Explique resumidamente como funciona um espectrômetro de massa de setor magnético.

21-2. Como foram produzidos os íons de cada um dos espectros de massa da Figura 21-4? Por que eles são tão diferentes?

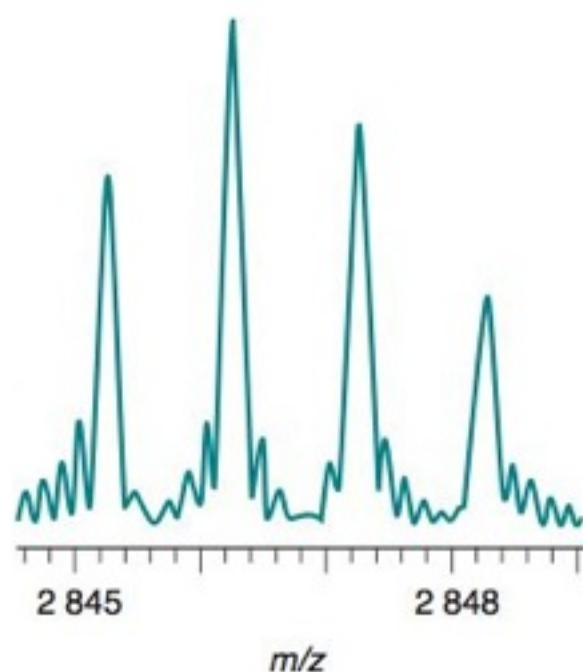
21-3. Defina a unidade *dálmton*. A partir dessa definição, calcule a massa de 1 Da em gramas. A média de 60 medidas de massas da célula individual de *E. coli*, vaporizada por MALDI e medida com um espectrômetro quadrupolar de captura de íons, foi $5,03 (\pm 0,14) \times 10^{10}$ Da.³ Expresse essa massa em fentogramas.

21-4. O níquel tem dois isótopos majoritários e três minoritários. Para este problema, admita que *somente* existam os isótopos ^{58}Ni e ^{60}Ni . A massa atômica do ^{58}Ni é 57,9353 Da e a do ^{60}Ni é 57,9332 Da. A partir das amplitudes dos picos no espectro a seguir, determine o valor da massa atômica do Ni e compare a sua resposta com o valor da tabela periódica.



Espectro de massa. [De Y. Su, Y. Duan e Z. Jin, "Helium Plasma Source Time-of-Flight Mass Spectrometry: Off-Cone Sampling for Elemental Analysis", *Anal. Chem.* **2000**, 72, 2455.]

21-5. Meça a largura a meia altura do maior pico no espectro a seguir e calcule o poder de resolução do espectrômetro a partir da expressão $m/m_{1/2}$. Você conseguiria distinguir os dois picos correspondentes a 10 000 e a 10 001 Da?



Espectro de massa MALDI do peptídeo melitina. [De P. B. O'Connor e C. E. Costello, "Application of Multishot Acquisition in Fourier Transform Mass Spectrometry", *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5125.]

21-6. Os dois picos próximos a $m/z = 31,00$ na Figura 21-9, diferem em massas de 0,010 Da. *Estime* o poder de resolução do espectrômetro por meio da expressão $m/\Delta m$ sem fazer nenhuma medida na figura.

21-7. Os espectros de massa que atualmente apresentam a maior resolução são obtidos por espectrometria de massa de ressonância ciclônica de íons, usando transformada de Fourier.⁴⁵ Os íons moleculares de dois peptídeos (cadeias com sete aminoácidos), diferindo em massas de 0,000 45 Da, foram separados com um vale de 10% de suas intensidades. Cada um dos íons tem a massa de 906,49 Da e uma largura a meia altura de 0,000 27 Da. Calcule o poder de resolução do espectrômetro pela fórmula do vale de 10% e pela fórmula da meia altura (Equação 21-1). Compare o valor da diferença de massas entre esses dois compostos com a massa de um elétron.

O Espectro de Massa

21-8. A massa de um íon proveniente de fragmentação, em um espectrômetro de alta resolução, é 83,086 5 Da. Qual composição, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^+$ ou $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$, melhor se ajusta ao valor da massa observada?

21-9. Calcule as massas teóricas das espécies da Figura 21-9 e compare suas respostas com os valores observados na figura.

21-10. Padrões isotópicos. Considerando o Exercício 21-C, faça a previsão das quantidades relativas de $\text{C}_2\text{H}_2^{79}\text{Br}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ e $\text{C}_2\text{H}_2^{81}\text{Br}_2$ no 1,2-dibromoetileno. Compare a sua resposta com a da Figura 21-7.

21-11. Padrões isotópicos. Considerando o Exercício 21-C, faça a previsão das quantidades relativas de $^{10}\text{B}_2\text{H}_6$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_6$ e $^{11}\text{B}_2\text{H}_6$ para o diborano (B_2H_6).

21-12. Determine o número de anéis + duplas ligações para os compostos vistos a seguir, representando, em cada caso, uma estrutura possível: (a) $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$; (b) $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrNPOS}$; (c) um fragmento em um espectro de massa com a composição C_3H_5^+ .

21-13. (Cada parte deste problema é longa e mais adequada a um trabalho em grupo.) As intensidades dos picos correspondentes à região do íon molecular são listadas nos itens (a)-(g) e mostradas na figura a seguir. Identifique qual é o pico que corresponde ao íon molecular, sugira a sua composição e calcule as intensidades dos picos isotópicos esperados. Considere apenas os elementos que estão presentes na Tabela 21-1.

(a) m/z (intensidade): 112 (999), 113 (69), 114 (329), 115 (21)

(b) m/z (intensidade): 146 (999), 147 (56), 148 (624), 149 (33), 150 (99), 151 (5)

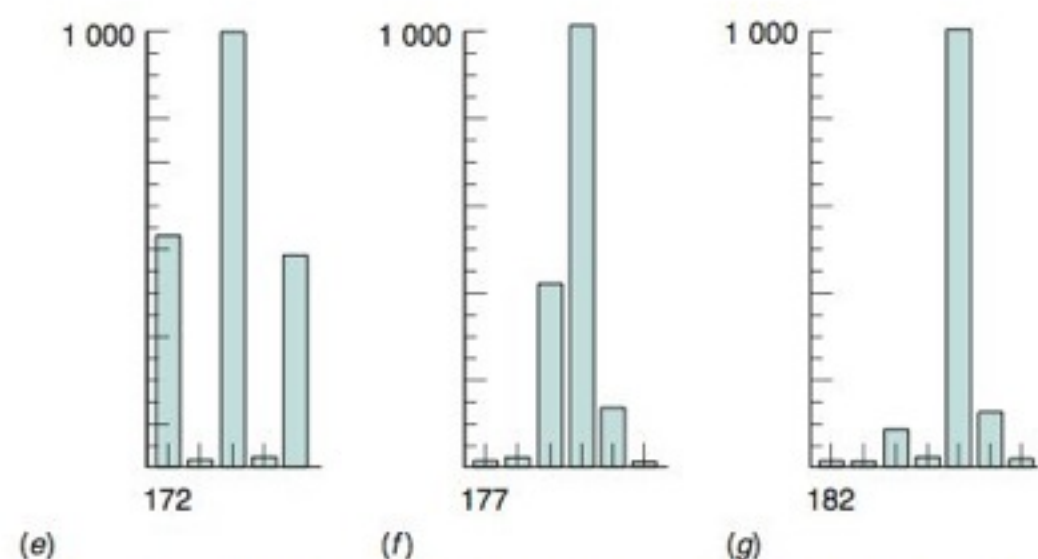
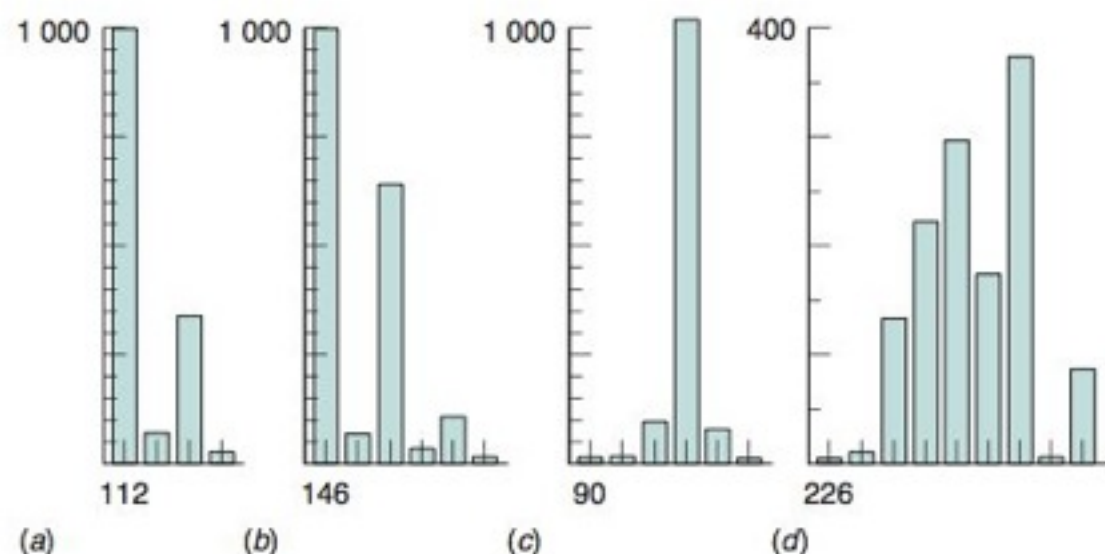
(c) m/z (intensidade): 90 (2), 91 (13), 92 (96), 93 (999), 94 (71), 95 (2)

(d) m/z (intensidade): 226 (4), 227 (6), 228 (130), 229 (215), 230 (291), 231 (168), 232 (366), 233 (2), 234 (83) (Calcule as intensidades esperadas a partir dos isótopos majoritários de cada elemento presente.)

(e) m/z (intensidade): 172 (531), 173 (12), 174 (999), 175 (10), 176 (497)

(f) m/z (intensidade): 177 (3), 178 (9), 179 (422), 180 (999), 181 (138), 182 (9)

(g) m/z (intensidade): 182 (4), 183 (1), 184 (83), 185 (16), 186 (999), 187 (132), 188 (10)



Dados espectrais para o Problema 21-13. [De NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database.¹⁰]

21-14. Sugira uma composição para um composto halogenado cujo espectro de massa é visto na figura abaixo. Identifique cada um dos picos principais.

21-15. A figura no Boxe 21-3 mostra que o CO_2 (dióxido de carbono) na respiração de seres humanos nos EUA tem um valor de $\delta^{13}\text{C}$ diferente do CO_2 que é proveniente da respiração de seres humanos no continente europeu. Explique por que motivo isto acontece.

21-16. (a) A massa do ^1H na Tabela 21-1 é 1,007 825 Da. Compare esse valor com a soma das massas de um próton e de um elétron dadas na mesma tabela.

(b) O ^2H (deutério) contém um próton, um nêutron e um elétron. Compare a soma das massas dessas três partículas com a massa do ^2H .

(c) A discrepância de valores em **(b)** se deve à conversão de massa na energia de ligação que mantém juntas as partículas dentro do núcleo de um átomo. A relação entre massa (m) e energia (E) é dada pela equação $E = mc^2$, onde c é a velocidade

da luz. A partir da discrepância em **(b)**, calcule o valor da energia de ligação para o ^2H em joules e em kJ/mol. ($1 \text{ Da} = 1,660 5 \times 10^{-27} \text{ kg}$)


(d) A energia de ligação (energia de ionização) do elétron em um átomo de hidrogênio ou de deutério é de 13,6 eV. Use a Tabela 1-4 para converter esse valor de energia em kJ/mol e compare-o com a energia de ligação do núcleo do ^2H .

(e) Um valor típico da energia de dissociação de uma molécula é 400 kJ/mol. Quantas vezes a energia de ligação nuclear do ^2H é maior do que a energia de dissociação molecular?

21-17. Padrões isotópicos. A partir da abundância natural do ^{79}Br e do ^{81}Br , faça uma previsão das quantidades relativas de $\text{CH}^{79}\text{Br}_3$, $\text{CH}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$, $\text{CH}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$ e $\text{CH}^{81}\text{Br}_3$. Como explicado no exercício 21-C, a fração de cada molécula, com uma composição isotópica definida, pode ser calculada através da expansão de $(a + b)^3$, onde a é a abundância de ^{79}Br e b é a abundância de ^{81}Br . Observe que $(a + b)^n =$

$$a^n - na^{n-1}b + \frac{n(n-1)}{2!}a^{n-2}b^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}a^{n-3}b^3 + \dots$$

Compare a sua resposta com a da Figura 21-7.

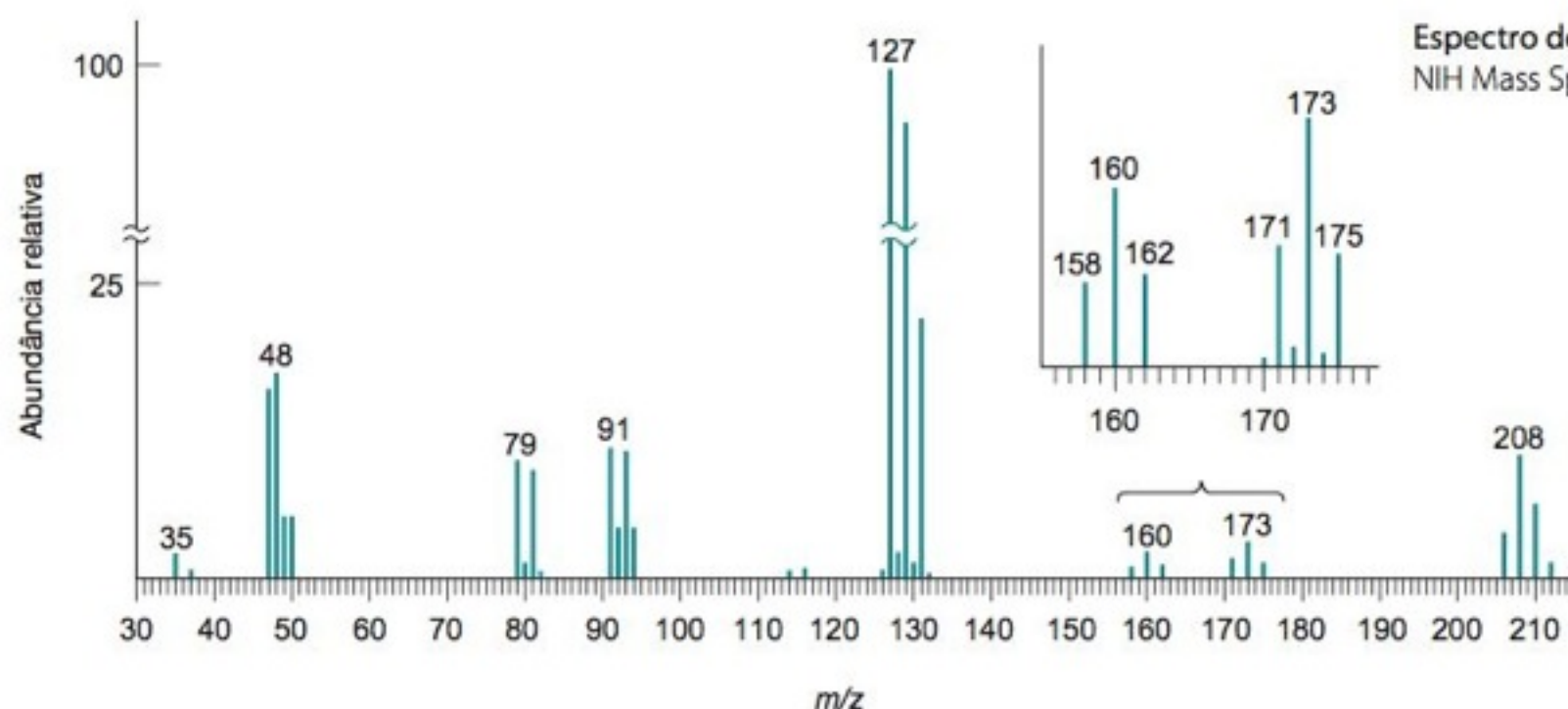
21-18.  **Padrões isotópicos.** (Cuidado: Este problema pode fazer com que você fique mentalmente muito cansado.) Para um elemento com três isótopos, que tenham abundâncias a , b e c , a distribuição de isótopos em uma molécula com n átomos é dada pela expansão de $(a + b + c)^n$. Faça a previsão do aspecto do espectro de massa para o Si_2 .

Espectrômetros de Massa

21-19. Explique como um espectrômetro de massa de dupla focalização consegue alta resolução.

21-20. Uma limitação do número de espectros por segundo que podem ser obtidos por um espectrômetro de massa de tempo de voo é o tempo que leva para que os íons mais lentos se desloquem da fonte até o detector. Admita que desejamos fazer varreduras até $m/z = 500$. Calcule a velocidade do íon mais pesado se ele é acelerado por um potencial de 5,00 kV na fonte de íons. Quanto tempo levaria para este íon se deslocar 2,00 m através do espectrômetro? Com que frequência você poderia registrar os espectros, se uma nova varredura começasse cada vez que o íon mais pesado atingisse o detector? Qual seria a frequência de aquisição de espectros se quiséssemos varrer até $m/z = 1\,000$?

21-21. Qual é a função de um reflectron em um espectrômetro de massa de tempo de voo?



Espectro de massa para o Problema 21-14. [De NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database.¹⁰]

21-22. (a) O livre percurso médio de uma molécula é a distância média que ela consegue se deslocar antes de colidir com outra molécula. O livre percurso médio (λ) é dado por $\lambda = kT / (\sqrt{2}\sigma P)$, onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta (K), P é a pressão (Pa) e σ é a seção eficaz de colisão. Para uma molécula com um diâmetro d , a seção eficaz de colisão é πd^2 . A seção eficaz de colisão é a área varrida pela molécula dentro da qual ela colidirá com qualquer outra molécula que ela encontre. O espectrômetro de massa de setor magnético é mantido em uma pressão de $\sim 10^{-5}$ Pa ($\sim 10^{-7}$ Torr), de modo que os íons não colidem entre si (e, conseqüentemente, não sofrem deflexão) ao se deslocarem através do analisador de massas. Qual é o livre percurso médio de uma molécula com um diâmetro de 1 nm, a 300 K, em um analisador de massas?

(b) O vácuo em um separador de massa *orbitrap* é $\sim 10^{-18}$ Pa ($\sim 10^{-13}$ bar, $\sim 10^{-10}$ Torr). Encontre o livre percurso médio no *orbitrap* para as mesmas condições de **(a)**.

Cromatografia-Espectrometria de Massa

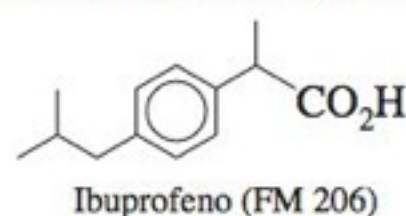
21-23. Existe uma interface cromatografia líquida-espectrometria de massa que exige que os íons do analito já estejam presentes em solução antes de serem admitidos na interface. Essa interface é a ionização química à pressão atmosférica ou o electrospray? Como a outra interface, que não é a resposta da pergunta anterior, produz íons a partir das espécies neutras presentes em solução?

21-24. O que é a dissociação ativada por colisão? Em que região do espectrômetro de massa ela ocorre?

21-25. Qual a diferença entre um cromatograma reconstituído a partir de todos os íons e um cromatograma de íon selecionado?

21-26. O que é monitoramento seletivo de reações? Por que ele também é chamado de MS/MS? Por que motivo esta técnica aumenta, para um determinado analito, a razão sinal/ruído?

21-27. (a) Para detectar por cromatografia líquida-espectrometria de massa a substância ibuprofeno, qual modo de operação você escolheria para o espectrômetro de massa: análise e detecção de íons positivos ou negativos? Você escolheria um solvente para cromatografia ácido ou neutro? Justifique as suas respostas.



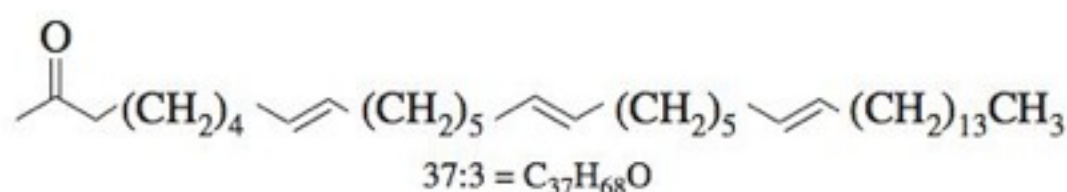
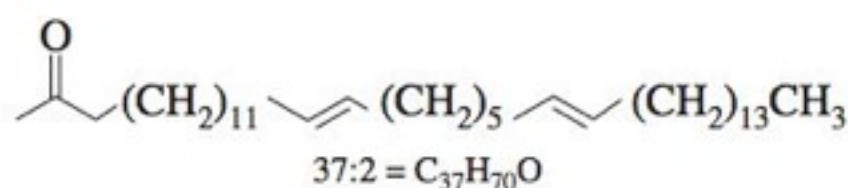
(b) Se o íon que não sofreu fragmentação tem uma intensidade de 100, qual deve ser a intensidade de $M+1$?

21-28. Um espectro de massa quadrupolar de transmissão, usando a técnica de electrospray, da cadeia α da hemoglobina a partir de uma solução ácida exibe nove picos correspondentes a MH_n^+ , listados a seguir. Determine o valor da carga n para os picos de A até I. Calcule a massa molecular da proteína neutra, M , a partir dos picos A, B, G, H e I e determine o valor médio.

Pico	m/z	Amplitude	Pico	m/z	Amplitude
A	1 261,5	0,024	F	não estabelecido	1,000
B	1 164,6	0,209	G	834,3	0,959
C	não estabelecido	0,528	H	797,1	0,546
D	não estabelecido	0,922	I	757,2	0,189
E	não estabelecido	0,959			

21-29. A região do íon molecular no espectro de massa de uma molécula com grandes dimensões, como, por exemplo, uma proteína, consiste em um agrupamento de picos que diferem entre si de 1 Da. A razão para isso é que uma molécula com muitos átomos tem uma grande probabilidade de conter um ou vários átomos de ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^2H e ^{34}S . Na realidade, a probabilidade de encontrar uma molécula com somente ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^1H e ^{32}S pode ser tão pequena que o íon correspondente à massa molecular nominal não é observado. O espectro de massa de electrospray da proteína interleuquina-8 extraída de ratos consiste em uma série de agrupamentos de picos provenientes de íons, correspondentes a uma mesma molécula de proteína intacta, com cargas diferentes. Um dos agrupamentos tem picos em $m/z = 1\,961,12, 1\,961,35, 1\,961,63, 1\,961,88, 1\,962,12$ (o pico mais alto), $1\,962,36, 1\,962,60, 1\,962,87, 1\,963,10, 1\,963,34, 1\,963,59, 1\,963,85$ e $1\,964,09$. Esses picos correspondem a íons isotópicos, que diferem entre si de 1 Da. A partir da separação observada entre os picos, determine a carga dos íons nesse agrupamento. A partir do valor de m/z do pico mais alto, determine a massa molecular da proteína.

21-30. O fitoplâncton na superfície dos oceanos mantém a fluidez de suas membranas celulares alterando os seus teores de lipídios (gorduras) quando a temperatura se modifica. Quando a temperatura do oceano é elevada, o plâncton sintetiza mais a forma 37:2 que a forma 37:3.⁴⁶



Depois que morre, o plâncton afunda até o leito do oceano e se enterra nos sedimentos existentes. Quanto mais fundo nós amostramos um sedimento, mais antigo ele será. Pela medida, em profundidades diferentes no sedimento, da quantidade relativa de compostos provenientes de membranas celulares, podemos inferir um perfil de temperatura do oceano, correspondente a diferentes épocas.

As regiões dos íons moleculares dos espectros de massa de ionização química dos compostos 37:2 e 37:3 são apresentadas na tabela a seguir. Faça a previsão das intensidades esperadas para M , $M+1$ e $M+2$ para cada uma das quatro espécies presentes na tabela. Inclua, quando apropriado, as contribuições do C, H, O e N. Compare suas previsões com os valores observados. Intensidades discrepantes são comuns nesses dados, a menos que cuidados especiais sejam tomados de modo a obter dados de alta qualidade.

Composto	Espécies no espectro de massa	Intensidades relativas		
		M	$M+1$	$M+2$
37:3	$[\text{MNH}_4]^+ (m/z\,546)^a$	100	35,8	7,0
37:3	$[\text{MH}]^+ (m/z\,529)^b$	100	23,0	8,0
37:2	$[\text{MNH}_4]^+ (m/z\,548)^a$	100	40,8	3,7
37:2	$[\text{MH}]^+ (m/z\,531)^b$	100	33,4	8,4

a. Ionização química com amônia.

b. Ionização química com isobutano.

21-31. Os íons clorato (ClO_3^-), clorito (ClO_2^-), bromato (BrO_3^-) e iodato (IO_3^-) podem ser determinados em água potável, em níveis de 1 ppb com uma precisão de 1%, por meio do monitorea-

mento seletivo de reações.⁴⁷ Os íons clorato e clorito provêm do ClO_2 que é usado como desinfetante. Os íons bromato e iodato podem se formar a partir de Br^- e I^- quando a água é desinfetada com ozônio (O_3). Para a determinação altamente seletiva de íon clorato, o íon negativo selecionado por Q1 na Figura 21-26 é em $m/z = 83$ e o íon negativo selecionado por Q3 é em $m/z = 67$. Explique o funcionamento desse sistema de medidas e como ele distingue o ClO_3^- do ClO_2^- , do BrO_3^- e do IO_3^- .

21-32. Análise quantitativa por diluição isotópica. Na diluição isotópica, uma quantidade conhecida de um isótopo não usual (chamado de *marcador*) é adicionada a uma amostra desconhecida como um padrão interno para análise quantitativa. Após homogeneizar-se a mistura, uma certa quantidade do elemento de interesse deve ser isolada. Faz-se então uma medida da razão isotópica. A partir do valor dessa razão, podemos calcular a quantidade do elemento presente na amostra original.

O vanádio natural tem a fração de átomos de $^{51}\text{V} = 0,9775$ e a fração de átomos de $^{50}\text{V} = 0,0025$. A fração de átomos é definida como

$$\text{Fração de átomos de } ^{51}\text{V} = \frac{\text{átomos de } ^{51}\text{V}}{\text{átomos de } ^{50}\text{V} + \text{átomos de } ^{51}\text{V}}$$

Um marcador enriquecido em ^{50}V tem a fração de átomos de $^{51}\text{V} = 0,6391$ e a fração de átomos de $^{50}\text{V} = 0,3609$.

(a) Admita que o isótopo A seja o ^{51}V e o isótopo B o ^{50}V . Admita que A_x seja a fração de átomos do isótopo A (= átomos de A / [átomos de A + átomos de B]) em uma amostra desconhecida. Admita que B_x seja a fração de átomos de B na amostra desconhecida. Admita que A_s e B_s sejam as frações de A e B presentes no marcador. Admita que C_x seja a concentração total de todos os isótopos do vanádio ($\mu\text{mol/g}$) na amostra desconhecida, e admita que C_s seja a concentração total de vanádio no marcador. Admita que m_x seja a massa da amostra desconhecida e de que m_s seja a massa de marcador. Após misturarmos m_x gramas da amostra desconhecida com m_s gramas do marcador, a razão entre os isótopos na mistura é R . Mostre que

$$R = \frac{\text{número de moles de A}}{\text{número de moles de B}} = \frac{A_x C_x m_x + A_s C_s m_s}{B_x C_x m_x + B_s C_s m_s} \quad (\text{A})$$

(b) Resolvendo a Equação (A) para C_x , mostre que

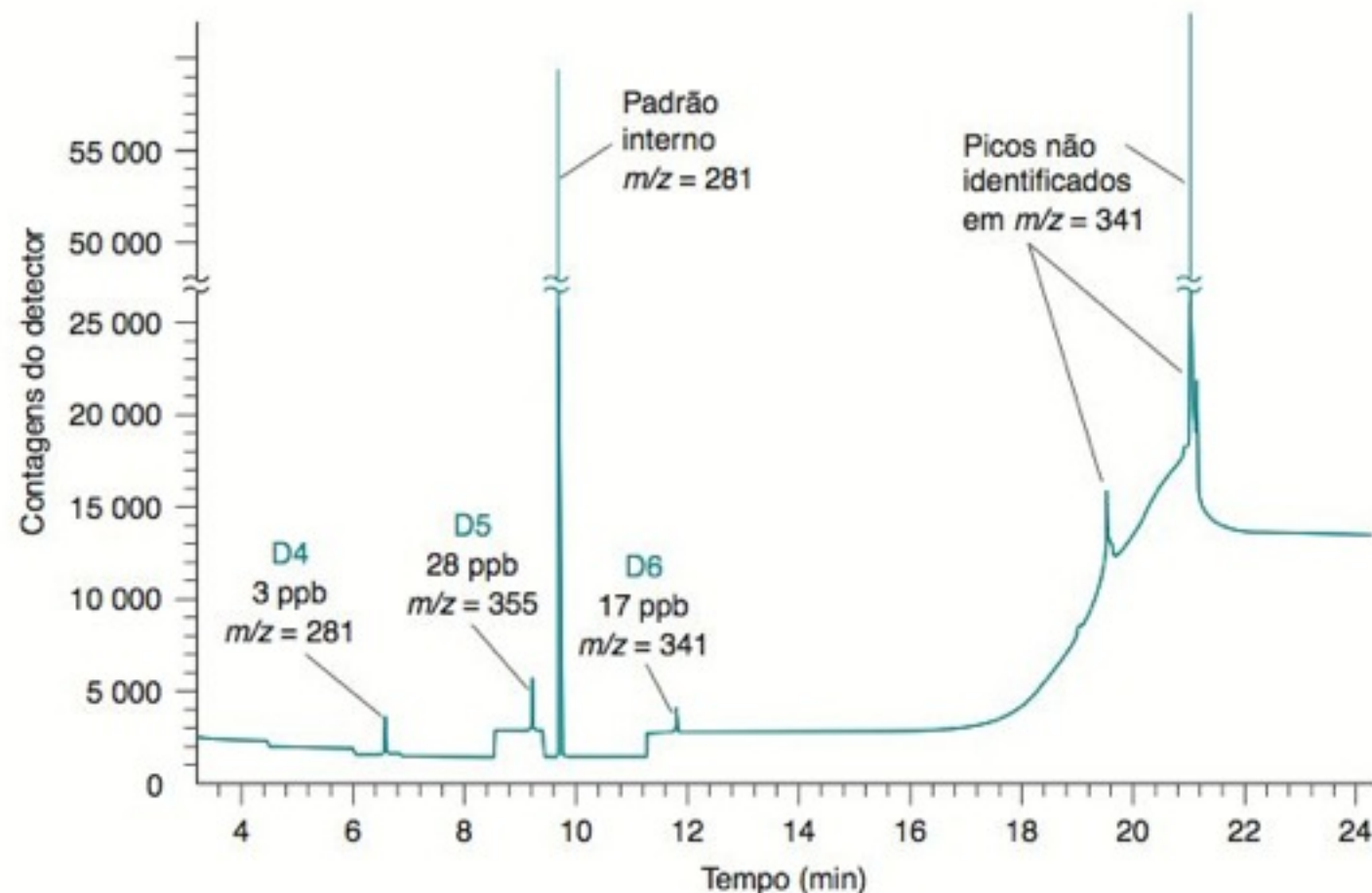
$$C_x = \left(\frac{C_s m_s}{m_x} \right) \left(\frac{A_s - R B_s}{R B_x - A_x} \right) \quad (\text{B})$$

(c) Uma amostra de óleo cru de 0,40167 g contendo uma concentração desconhecida de vanádio natural foi misturada com 0,41946 g de marcador, contendo 2,243 5 μmoles de V/g, enriquecido com ^{50}V (frações de átomos: $^{51}\text{V} = 0,6391$, $^{50}\text{V} = 0,3609$).⁴⁸ Após a dissolução e de um tempo necessário para se estabelecer o equilíbrio entre o óleo e o marcador, isolou-se um pouco de vanádio por cromatografia de troca iônica. A razão isotópica medida no vanádio isolado foi de $R = ^{51}\text{V}/^{50}\text{V} = 10,545$. Determine o teor de vanádio ($\mu\text{mol/g}$) no óleo cru.

(d) Examine os cálculos feitos em **(c)** e expresse a resposta com o número correto de algarismos significativos.

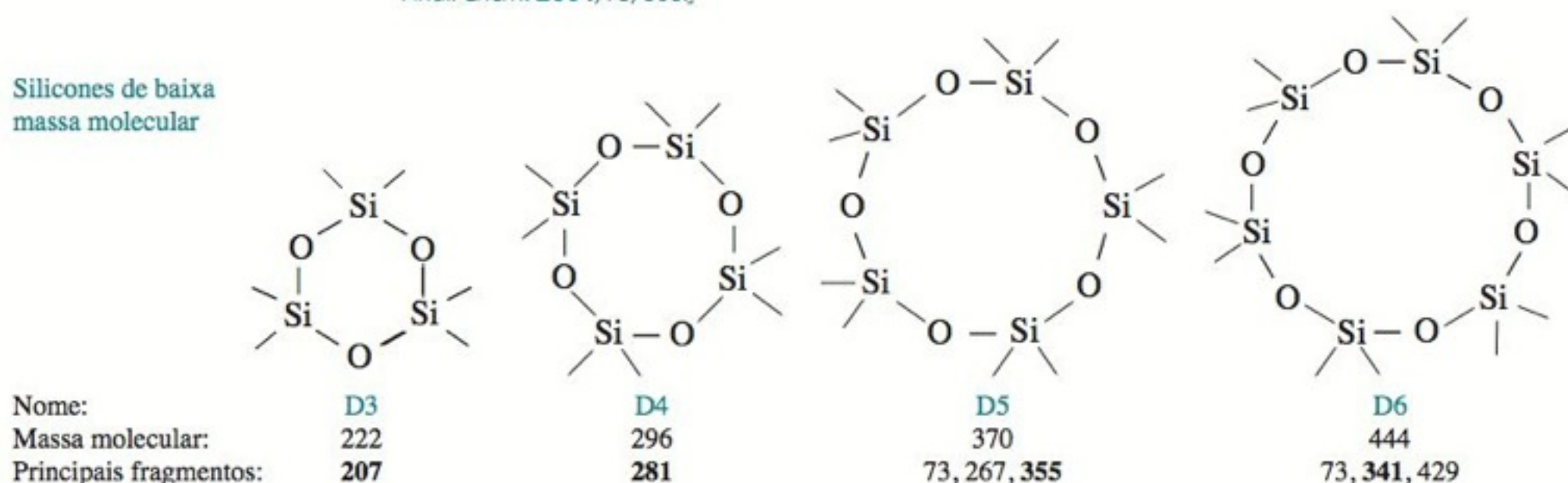
21-33. Um projeto de literatura. Até a década de 1960, os dinossauros eram considerados animais de sangue frio, o que significa que eles não podiam regular as suas temperaturas corporais. A referência 1 descreve como a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ nos ossos dos dinossauros poderia sugerir que algumas espécies eram de sangue quente. Ache a referência 1, de preferência no web site <http://pubs.acs.org/ac> caso sua instituição tenha uma subscrição eletrônica para o periódico *Analytical Chemistry*. Explique como a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ está correlacionada com o fato de um animal ser de sangue quente ou frio. Explique os critérios que foram usados para determinar a probabilidade de que a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ nos fosfatos dos ossos foi alterada após a morte do dinossauro. Descreva como as amostras de ossos foram preparadas para a análise dos isótopos do oxigênio e discuta os resultados das medidas.

DETERMINAÇÃO DE VAZAMENTOS DE SILICONE EM IMPLANTES MAMÁRIOS



Cromatograma em fase gasosa, obtido por monitoramento seletivo de íons, de um extrato de plasma sanguíneo mostrando traços de siloxanos 5 anos após a retirada de implantes mamários que foram usados durante um período de 5 anos. [De D. Flassbeck, B. Pfeleiderer, R. Grumping e A. V. Hirner, "Determination of Low Molecular Weight Silicones in Women After Exposure to Breast Implants by GC/MS", *Anal. Chem.* **2001**, 73, 606.]

Silicones de baixa massa molecular



Poli(dimetilsiloxano), $[(CH_3)_2SiO]_n$, de massa molecular elevada, é usado como fase estacionária na cromatografia a gás (Tabela 23-1) e como gel em implantes mamários. Cerca de 1-2% dos silicones presentes em implantes mamários são materiais de massa molecular pequena, que podem sofrer vazamentos de implantes aparentemente perfeitos e se deslocarem através dos sistemas circulatório e linfático ficando retidos em tecidos ricos em lipídios.

A cromatografia a gás com detecção seletiva de íons por espectrometria de massa (Seção 21-4), permite uma identificação sensível e específica de diferentes silicones. Os analitos foram extraídos com hexano a partir de 1 mL de plasma sanguíneo, ao qual adicionou-se $[(CH_3)_3SiO]_4Si$ como padrão interno. O monitoramento de cada analito foi feito com base na massa do seu fragmento de maior abundância. O cromatograma, visto na figura anterior, seria muito mais complexo se o sistema de detecção não fosse por monitoramento seletivo de íons. Ajustando-se o espectrômetro de massa para responder apenas a cada analito desejado, em um tempo próximo ao seu tempo de retenção conhecido, todas as outras espécies eluídas da coluna tornam-se invisíveis.

A observação de silicones em tecidos humanos, em concentrações de partes por bilhão, não significa necessariamente um perigo para a saúde. Riscos para a saúde têm que ser avaliados em estudos médicos que fazem uso dos dados analíticos.

Na grande maioria dos problemas analíticos reais, devemos separar, identificar e quantificar um ou mais componentes presentes em uma mistura complexa. Neste capítulo, discutimos os fundamentos das separações analíticas, e nos próximos três capítulos descrevemos métodos específicos de separação.

22-1 Extração por Solvente

Extração é a transferência de um soluto, presente em uma fase, para uma outra fase. Normalmente, as extrações feitas em química analítica, têm como objetivo isolar ou concentrar o analito desejado, ou, então, separá-lo das espécies que interferem com sua análise. O caso mais comum é a extração de uma solução aquosa com um solvente orgânico. O éter dietílico, o tolueno e o hexano são solventes comuns, que são *imiscíveis* e menos densos que a água. Eles formam uma fase separada que fica acima da fase aquosa. O clorofórmio, o diclorometano e o tetracloreto de carbono também são solventes comuns, mas são mais densos que a água.* Em uma mistura com duas fases, uma das fases é predominantemente aquosa e a outra predominantemente orgânica.

Suponhamos que o soluto S esteja distribuído entre as fases 1 e 2, conforme é visto na Figura 22-1. O **coeficiente de partição**, K , é a constante de equilíbrio para a reação



Coeficiente de partição:

$$K = \frac{\mathcal{A}_{S_2}}{\mathcal{A}_{S_1}} \approx \frac{[S]_2}{[S]_1} \quad (22-1)$$

onde \mathcal{A}_S se refere à atividade do soluto na fase 1. Na falta de conhecimento dos coeficientes de atividade, escreveremos o coeficiente de partição em termos das concentrações.

Vamos admitir que o soluto S, em V_1 mL do solvente 1 (água), é extraído com V_2 mL do solvente 2 (tolueno). Dado que m seja o número de mols de S no sistema e q seja a fração de S que permanece na fase 1 em equilíbrio. A molaridade na fase 1 é, portanto, qm/V_1 . A fração total de soluto transferido para a fase 2 é $(1 - q)$, e a molaridade na fase 2 é $(1 - q)m/V_2$. Logo,

$$K = \frac{[S]_2}{[S]_1} = \frac{(1 - q)m/V_2}{qm/V_1}$$

que pode ser resolvida para q :

$$\text{Fração restante na fase 1 após uma extração} = q = \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \quad (22-2)$$

A Equação 22-2 mostra que a fração de soluto que permanece na água (fase 1) depende do valor do coeficiente de partição e dos volumes das respectivas fases. Se as fases são separadas e uma nova porção de tolueno (solvente 2) é adicionada, a fração do soluto que permanece na água, em equilíbrio, será

$$\text{Fração restante na fase 1 após duas extrações} = q \cdot q = \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^2$$

Após n extrações com volume V_2 , a fração restante na água é

$$\text{Fração restante na fase 1 após } n \text{ extrações} = q^n = \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^n \quad (22-3)$$

EXEMPLO Eficiência de Extração

O soluto A distribuído entre o tolueno e a água tem um coeficiente de partição igual a 3 (o soluto A está 3 vezes mais presente na fase do tolueno). Suponha que 100 mL de uma solução aquosa de A, em uma concentração de 0,010 M, são extraídos com tolueno. Qual a fração de A que permanece na fase aquosa **(a)** se for feita uma única extração com 500 mL e **(b)** se forem feitas cinco extrações com 100 mL em cada uma?

Dois líquidos são **miscíveis** se formam uma única fase quando misturados em qualquer proporção. Líquidos **imiscíveis** permanecem em fases separadas. Solventes orgânicos de baixa polaridade geralmente são imiscíveis com a água, que é altamente polar.

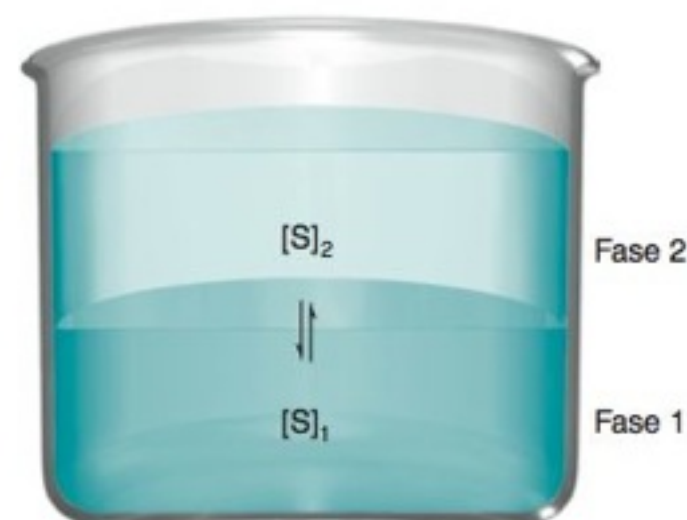


FIGURA 22-1 Distribuição de um soluto entre duas fases líquidas.

Para simplificar, supomos que as duas fases não são solúveis entre elas. Um tratamento mais realístico considera que a maioria dos líquidos é parcialmente miscível uns nos outros.¹

Quanto maior o coeficiente de partição, menos soluto permanece na fase 1.

Exemplo de uma extração. Se $q = \frac{1}{4}$, então $\frac{1}{4}$ do soluto permanecerá na fase 1 após uma extração. Uma segunda extração reduz a concentração a $(\frac{1}{4})(\frac{1}{4}) = \frac{1}{16}$ da concentração inicial.

* Sempre que tivermos de escolher entre o CHCl_3 e o CCl_4 devemos optar pelo CHCl_3 , pois ele é menos tóxico. O hexano e o tolueno devem ser usados como substitutos do benzeno que é uma substância cancerígena.

É muito mais eficiente efetuarmos muitas extrações com volumes pequenos do que efetuarmos poucas extrações com volumes grandes.

O limite para extração do soluto S da fase 1 (volume V_1) para a fase 2 (volume V_2) é obtido dividindo-se V_2 em um número infinito de porções infinitesimalmente pequenas para extração. Com $K = [S]_2/[S]_1$, a fração limite de soluto restante na fase 1 é²

$$q_{\text{limite}} = e^{-(V_2/V_1)K}$$

Solução (a) Considerando a água como fase 1 e o tolueno como fase 2, a Equação 22-2 mostra que, após uma extração de 500 mL, a fração de soluto que permanece na fase aquosa é

$$q = \frac{100}{100 + (3)(500)} = 0,062 \approx 6\%$$

(b) Com cinco extrações de 100 mL, a fração restante é dada pela Equação 22-3:

$$\text{Fração restante} = \left(\frac{100}{100 + (3)(100)} \right)^5 = 0,00098 \approx 0,1\%$$

É mais eficiente fazermos várias extrações com pequenos volumes do que fazermos uma única extração com um volume grande.

Teste a Você Mesmo Se o coeficiente de partição vale 10, que fração de soluto permanece em 100 mL de água após uma e após cinco extrações com 20 mL de tolueno? (**Resposta:** 33%, 0,41%)

Efeitos do pH

Se um soluto é um ácido ou uma base, sua carga varia em função do valor do pH. Geralmente, uma espécie neutra é mais solúvel em um solvente orgânico e uma espécie com carga é mais solúvel em solução aquosa. Consideremos uma amina básica, cuja forma neutra, B, possui um coeficiente de partição K entre a fase aquosa 1 e a fase orgânica 2. Suponhamos que o ácido conjugado, BH^+ , é solúvel *somente* na fase aquosa 1, e que sua constante de dissociação ácida seja K_a . O **coeficiente de distribuição**, D , é definido como

$$\text{Coeficiente de distribuição: } D = \frac{\text{concentração total na fase 2}}{\text{concentração total na fase 1}} \quad (22-4)$$

portanto,

$$D = \frac{[B]_2}{[B]_1 + [BH^+]_1} \quad (22-5)$$

Substituindo $K = [B]_2/[B]_1$ e $K_a = [H^+][B]_1/[BH^+]_1$ na Equação 22-5, temos

$$\text{Distribuição da base entre as duas fases: } D = \frac{K \cdot K_a}{K_a + [H^+]} = K \cdot \alpha_B \quad (22-6)$$

onde α_B é a fração de base fraca na forma neutra, B, na fase aquosa. O coeficiente de distribuição D é usado no lugar do coeficiente de partição K , na Equação 22-2, quando lidamos com uma espécie que tem mais de uma forma química, tal como B e BH^+ .

Uma espécie com carga tende a ser mais solúvel em água do que em solventes orgânicos. Para extrair uma base para a fase aquosa, emprega-se um pH suficientemente baixo para converter B em BH^+ (Figura 22-2). Para extrair o ácido HA para a fase aquosa, o pH deve ser suficientemente alto para converter HA em A^- .

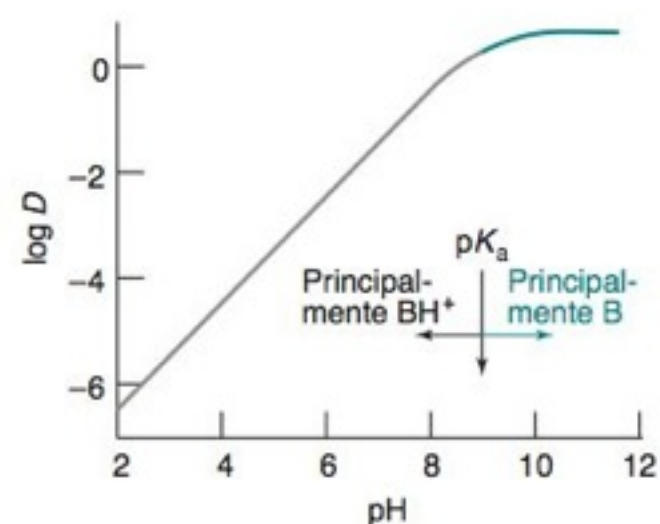


FIGURA 22-2 Efeito do pH sobre o coeficiente de distribuição para a extração de uma base para um solvente orgânico. Neste exemplo, $K = 3,0$ e pK_a para BH^+ é 9,00.

Desafio Suponha que o ácido HA (com constante de dissociação K_a) esteja distribuído entre a fase aquosa 1 e a fase orgânica 2. Denominando o coeficiente de partição de K para HA e admitindo que A^- não é solúvel na fase orgânica, mostre que o coeficiente de distribuição é dado por

$$\text{Distribuição de um ácido entre duas fases: } D = \frac{K \cdot [H^+]}{[H^+] + K_a} = K \cdot \alpha_{HA} \quad (22-7)$$

em que α_{HA} é a fração do ácido fraco na forma HA presente na fase aquosa.

EXEMPLO Efeito do pH na Extração

Admita que o coeficiente de partição para uma amina, B, seja $K = 3,0$ e que a constante de dissociação ácida de BH^+ seja $K_a = 1,0 \times 10^{-9}$. Se 50 mL da amina aquosa, em uma

concentração 0,010 M, forem extraídos com 100 mL de solvente, qual será a concentração formal restante na fase aquosa **(a)** em pH 10,00? **(b)** em pH 8,00?

Solução (a) Em pH 10,00, $D = KK_a/(K_a + [H^+]) = (3,0)(1,0 \times 10^{-9})/(1,0 \times 10^{-9} + 1,0 \times 10^{-10}) = 2,73$. Usando D no lugar de K , a Equação 22-2 mostra que a fração restante na fase aquosa é

$$q = \frac{50}{50 + (2,73)(100)} = 0,15 \Rightarrow 15\% \text{ presentes em água}$$

A concentração de amina na fase aquosa é 15% de 0,010 M = 0,001 5 M.

(b) Em pH 8,00, $D = (3,0)(1,0 \times 10^{-9})/(1,0 \times 10^{-9} + 1,0 \times 10^{-8}) = 0,273$. Logo,

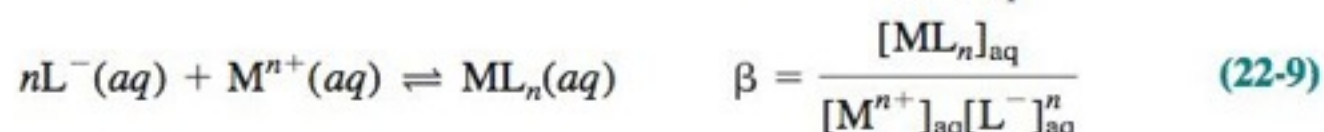
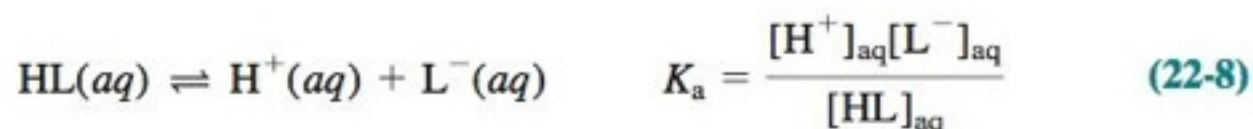
$$q = \frac{50}{50 + (0,273)(100)} = 0,65 \Rightarrow 65\% \text{ presentes em água}$$

A concentração na fase aquosa é 0,006 5 M. Em pH 10, a base está predominantemente na forma B e é extraída pelo solvente orgânico. Em pH 8, a base se encontra na forma BH^+ e permanece na fase aquosa.

Teste a Você Mesmo Considere um ácido HA com $K = 3,0$ e $K_a = 1,0 \times 10^{-9}$. Qual será a concentração formal restante na fase aquosa em pH 10,00 e em pH 8,00? Explique por que o ácido e a base têm respostas opostas. (**Resposta:** 65% em pH 10 e 15% em pH 8; as espécies neutras HA e B são mais solúveis na fase orgânica)

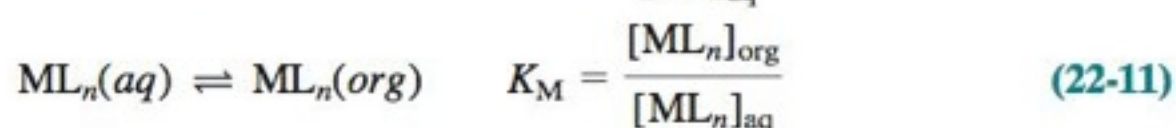
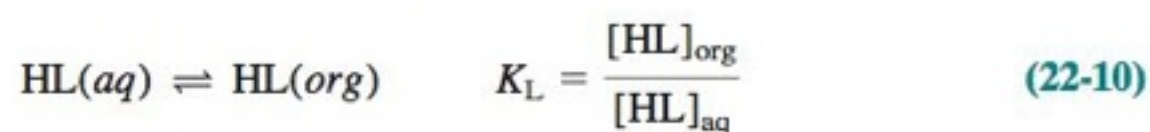
Extração com um Agente de Quelação

A maioria dos complexos que podem ser extraídos com solventes orgânicos é neutra. Complexos com carga, como $Fe(EDTA)^-$ ou $Fe(1,10\text{-fenantrolina})_3^{2+}$, não são muito solúveis em solventes orgânicos. Um esquema para separarmos íons metálicos é fazermos uma complexação seletiva de um desses íons com um ligante orgânico, seguida de uma extração com um solvente orgânico. Ligantes como a ditizona (Demonstração 22-1), 8-hidroxiquinolina e cupferron são comumente empregados. Cada um deles é um ácido fraco, HL, que perde um próton quando se liga a um íon metálico através de átomos mostrados em **negrito**.



Cada um desses ligantes pode reagir com vários íons metálicos diferentes, mas consegue-se alguma seletividade pelo controle do valor do pH.

Vamos obter uma equação para o coeficiente de distribuição de um metal entre duas fases, quando, essencialmente, todo o metal presente na fase aquosa (*aq*) está na forma M^{n+} e todo o metal presente na fase orgânica (*org*) está na forma ML_n (Figura 22-3). Definimos os coeficientes de partição do ligante e do complexo como:

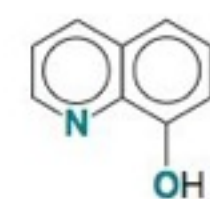


O coeficiente de distribuição que procuramos é

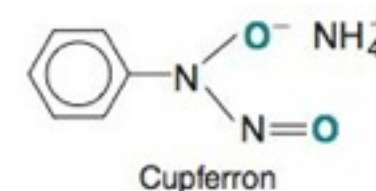
$$D = \frac{[\text{total de metal}]_{org}}{[\text{total de metal}]_{aq}} \approx \frac{[ML_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} \quad (22-12)$$

A partir das Equações 22-11 e 22-9, podemos escrever

$$[ML_n]_{org} = K_M[ML_n]_{aq} = K_M\beta[M^{n+}]_{aq}[L^-]_{aq}^n$$



8-hidroxiquinolina
(oxina)



Cupferron

β é a constante de formação global definida no Boxe 6-2.

M^{n+} está na fase aquosa e ML_n está na fase orgânica.

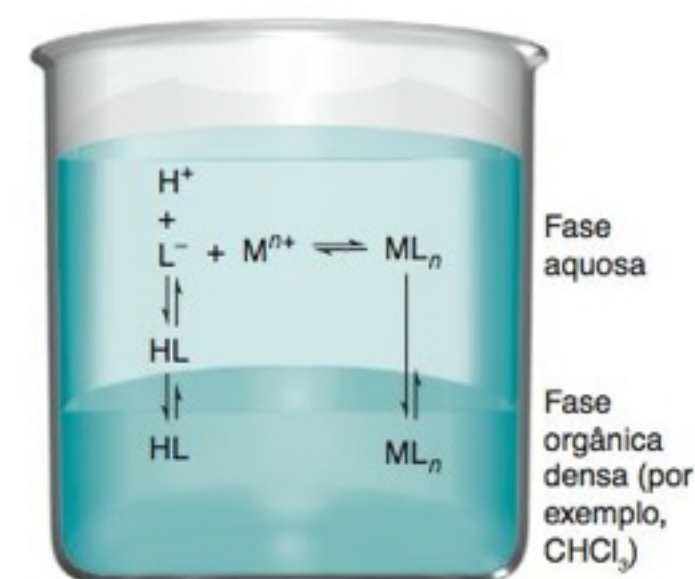
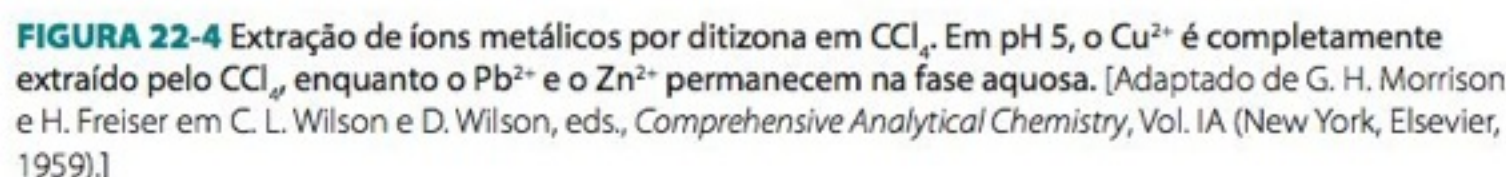


FIGURA 22-3 Extração de um íon metálico por meio de um agente de complexação (quelante). A forma predominante na fase aquosa é M^{n+} e a forma predominante na fase orgânica é ML_n .



(a) Estrutura molecular do dibenzo-30-coroa-10. (b) Estrutura tridimensional do seu complexo com o íon K^+ . [Adaptado de M. A. Bush e M. R. Truter, "Crystal Structures of Alkali-Metal Complexes with Cyclic Polyethers", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1439.]

Em 1903, em Varsóvia, o botânico M. Tswett aplicou pela primeira vez a cromatografia de adsorção na separação de pigmentos de plantas, usando um hidrocarboneto como solvente e a *inulina* (um carboidrato) em pó como fase estacionária. A separação das bandas coloridas fez com que a técnica fosse chamada de *cromatografia*, a partir da palavra grega *cromatos*, que significa "cor". Mais tarde, Tswett descobriu que o CaCO_3 ou a sacarose também podiam ser usados como fases estacionárias.⁶

A cromatografia permaneceu latente até que o método de Tswett fosse aplicado inicialmente em 1931, em separações bioquímicas por E. Lederer e R. Kuhn em Heidelberg, P. Karrer em Zurique e L. Zechmeister na Hungria.⁷ Durante a década de 1930 a cromatografia de adsorção torna-se um instrumento estabelecido em bioquímica.

eluente – entra
eluato – sai

22-2 O que É Cromatografia?

A cromatografia possui os mesmos princípios da extração, mas uma das fases é mantida fixa enquanto a outra fase se desloca.^{8,9} A Figura 22-5 mostra uma solução contendo os solutos A e B, colocados no topo de uma coluna empacotada com partículas sólidas e preenchida com solvente. Quando a saída é aberta, os solutos A e B fluem para baixo através da coluna. Mais solvente é então adicionado no topo da coluna e a mistura escoa pela coluna devido ao fluxo contínuo de solvente. Se o soluto A é mais fortemente adsorvido pelas partículas sólidas do que o soluto B, então o soluto A passa menos tempo livre na solução. Consequentemente, o soluto A se movimenta para baixo, através da coluna, mais lentamente do que o soluto B, e emerge no fundo da coluna após o soluto B. Acabamos de separar uma mistura em seus componentes por *cromatografia*.

A **fase móvel** (o solvente que se move através da coluna), em cromatografia, pode ser um líquido ou um gás. A **fase estacionária** (aquela que fica fixa dentro da coluna) é normalmente um líquido viscoso quimicamente ligado ao interior de um tubo capilar ou sobre a superfície de partículas sólidas empacotadas dentro da coluna. Alternativamente, como na Figura 22-5, as próprias partículas sólidas podem ser a fase estacionária. Em qualquer caso, é a distribuição dos solutos entre as fases móvel e estacionária que provoca a separação.

O fluido que entra na coluna é chamado de **eluente**. O fluido que emerge ao final da coluna é chamado de **eluato**:

eluente entra → COLUNA → eluato sai

O processo de passagem de um líquido ou de um gás por uma coluna cromatográfica é chamado de **eluição**.

As colunas podem ser **empacotadas** ou **capilares**. Uma coluna empacotada é preenchida com partículas da fase estacionária, como na Figura 22-5. Uma coluna capilar é um capilar oco estreito com a fase estacionária cobrindo as paredes internas.

Tipos de Cromatografia

A cromatografia é dividida em diferentes categorias com base no mecanismo de interação entre o soluto e a fase estacionária, como é mostrado na Figura 22-6.

Cromatografia de adsorção. Utiliza uma fase estacionária sólida e uma fase móvel líquida ou gasosa. O soluto é adsorvido na superfície das partículas sólidas. Quanto mais fortemente um soluto for adsorvido, mais lentamente ele se deslocará através da coluna.

Cromatografia de partição. Uma fase estacionária líquida está ligada a uma superfície sólida, que é normalmente o interior de uma coluna cromatográfica de sílica (SiO_2).

Esta modalidade de cromatografia foi inventada por Tswett em 1903.

Pelo seu trabalho pioneiro na cromatografia de partição líquido-líquido, em 1941, A. J. P. Martin e R. L. M. Synge receberam o Prêmio Nobel em 1952.

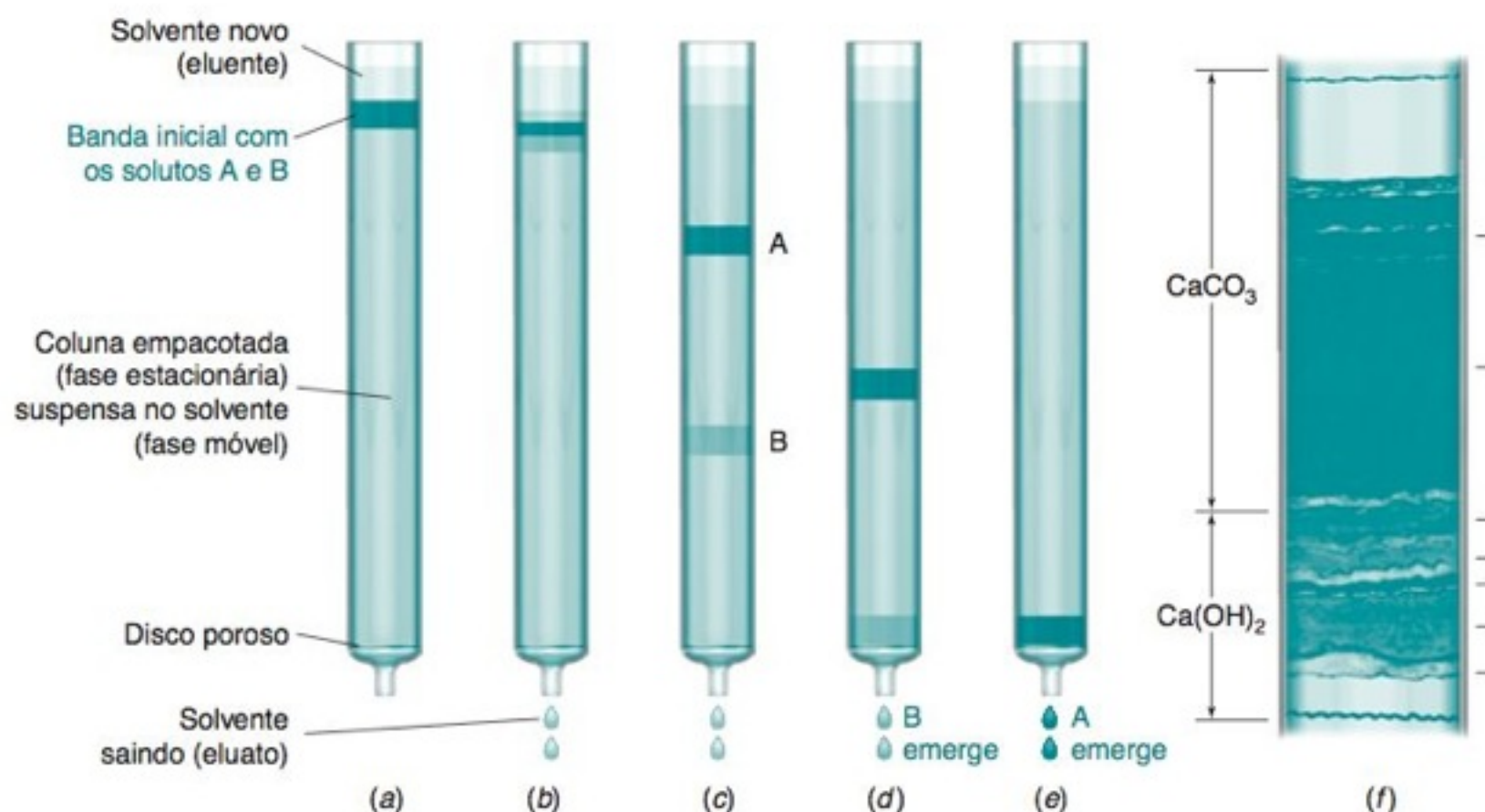


FIGURA 22-5 A ideia por trás da cromatografia: o soluto A, com uma afinidade maior pela fase estacionária do que o soluto B, permanece mais tempo ao longo da coluna. A figura (f) é a reconstituição da separação dos pigmentos da casca de pimenta vermelha do trabalho de L. Zechmeister em 1930. As bandas marcadas por linhas horizontais são pigmentos diferentes. A fase inferior estacionária é o Ca(OH)_2 e a fase estacionária superior é o CaCO_3 . [Figura (f) de L. S. Ettre, "The Rebirth of Chromatography 75 Years Ago", *LCGC* 2007, 25, 640.]

na cromatografia a gás. O soluto encontra-se em equilíbrio entre a fase estacionária líquida e a fase móvel, que no caso da cromatografia a gás vem a ser um gás que flui pela coluna.

Cromatografia de troca iônica. Ânions, como SO_3^- , ou cátions, como $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, estão ligados covalentemente a uma fase estacionária sólida, que neste tipo de cromatografia costuma ser uma *resina*. Os íons do soluto, com carga oposta, são atraídos para a fase estacionária por forças de natureza eletrostática. A fase móvel é um líquido.

Cromatografia de exclusão molecular. Também chamada de cromatografia de *exclusão por tamanho*, cromatografia de **filtração em gel** ou cromatografia de **permeação em gel**. Esta técnica separa as moléculas pelo tamanho, com os solutos maiores passando com maior velocidade pela coluna. No caso ideal da exclusão molecular, ao contrário de outros tipos de cromatografia, não há interações atrativas entre a “fase estacionária” e o soluto. De forma mais exata, a fase móvel, líquida ou gasosa, passa através de um gel poroso. Os poros são suficientemente pequenos para excluirmos as moléculas maiores de soluto, mas não as menores. O fluxo de moléculas grandes passa sem entrar pelos poros do gel. As moléculas pequenas levam mais tempo para passar através da coluna, pois elas penetram no gel e, portanto, têm que fluir por um volume maior antes de saírem da coluna.

As primeiras resinas trocadoras de íons foram desenvolvidas em 1935 por B. A. Adams e E. L. Holmes. As *resinas* são sólidos orgânicos amorfos relativamente duros. Os *géis* são relativamente moles.

Moléculas maiores passam através da coluna *mais rápido* do que moléculas menores.

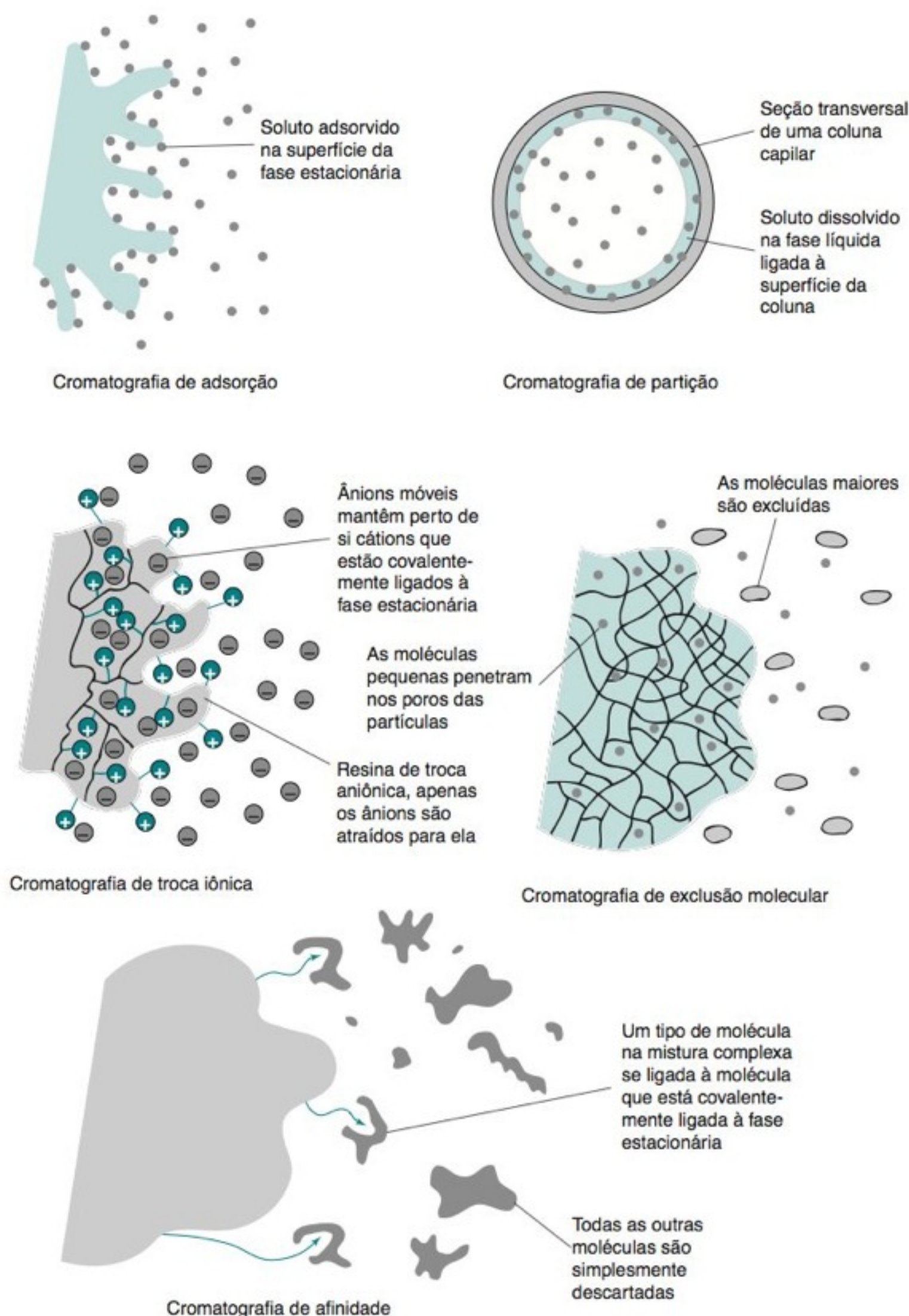


FIGURA 22-6 Principais tipos de cromatografia.

Cromatografia de afinidade. Este é o tipo mais seletivo de cromatografia, e se baseia nas interações específicas entre um tipo de molécula do soluto e uma segunda molécula que se encontra covalentemente ligada (imobilizada) à fase estacionária. Por exemplo, a molécula imobilizada pode ser um anticorpo para uma determinada proteína. Quando uma mistura aquosa, contendo milhares de proteínas, passa através da coluna, somente uma proteína é capaz de reagir com o anticorpo que está ligado à coluna. Após eliminarmos todos os outros solutos da coluna, a proteína de interesse é removida por meio de uma mudança no valor do pH ou da força iônica do meio.

22-3 A Cromatografia sob o Ponto de Vista de um Bombeiro Hidráulico

A velocidade da fase móvel que passa através de uma coluna cromatográfica é expressa na forma de uma vazão volumétrica ou como uma vazão linear. Consideremos um experimento de cromatografia líquida em que a coluna possui um diâmetro interno de 0,60 cm (raio $\equiv r = 0,30$ cm) e a fase móvel ocupa 20% do volume da coluna. Cada centímetro do comprimento da coluna possui um volume de $(\pi r^2 \times \text{comprimento}) = \pi(0,30 \text{ cm})^2(1 \text{ cm}) = 0,283 \text{ mL}$, dos quais 20% ($= 0,0565 \text{ mL}$) são a fase móvel (solvente). A **vazão volumétrica**, por exemplo, de 0,30 mL/min, informa quantos mililitros de solvente se deslocam através da coluna por minuto. A **vazão linear** nos diz quantos centímetros de coluna são percorridos pelo solvente em 1 minuto. Como 1 cm da coluna contém 0,056 5 mL de fase móvel, 0,30 mL devem ocupar $(0,30 \text{ mL})/(0,056 5 \text{ mL/cm}) = 5,3 \text{ cm}$ de comprimento na coluna. A vazão linear correspondente a 0,30 mL/min é de 5,3 cm/min.

Vazão volumétrica = volume de solvente que percorre a coluna por unidade de tempo.

Vazão linear = distância percorrida pelo solvente por unidade de tempo.

O Cromatograma

Solutos eluídos de uma coluna cromatográfica podem ser observados através dos vários tipos de detectores descritos nos últimos capítulos. Um **cromatograma** é um gráfico mostrando a resposta do detector em função do tempo de eluição. A Figura 22-7 mostra o que pode ser observado quando uma mistura de octano, nonano e um componente desconhecido é separada por cromatografia a gás, descrita no Cap. 23. O **tempo de retenção**, t_r , para cada componente é o tempo necessário, a partir da injeção da mistura na coluna, para que o componente alcance o detector. O **volume de retenção**, V_r , é o volume de fase móvel necessário para eluir um determinado soluto em uma coluna.

Uma fase móvel, que não sofre retenção, percorre a coluna no menor tempo possível, representado por t_m . O **tempo de retenção ajustado** para um soluto, t'_r , é o tempo adicional necessário para o soluto percorrer o comprimento da coluna, além do tempo necessário para o solvente, que não sofre retenção, percorrer o mesmo caminho:

$$\text{Tempo de retenção ajustado: } t'_r = t_r - t_m \quad (22-14)$$

Na cromatografia a gás, t_m é normalmente considerado como o tempo necessário para que o CH_4 percorra a coluna (Figura 22-7).

Para dois componentes, 1 e 2, quaisquer, a **retenção relativa**, α (também chamada de *fator de separação*), é a razão entre seus tempos de retenção ajustados:

$$\text{Retenção relativa: } \alpha = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} \quad (22-15)$$

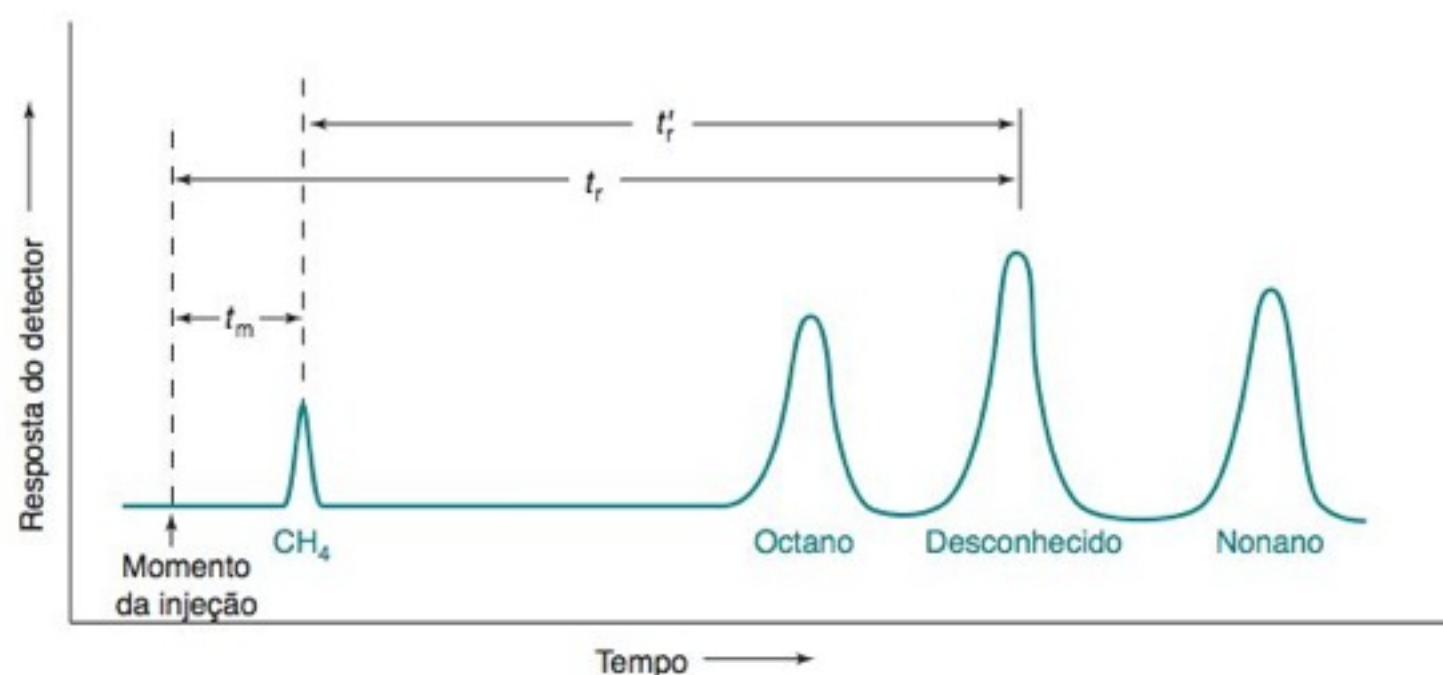


FIGURA 22-7 Representação esquemática de um cromatograma gasoso, mostrando como são medidos os tempos de retenção.

em que $t'_{r2} > t'_{r1}$, de modo que $\alpha > 1$. Quanto maior a retenção relativa, maior a separação entre os dois componentes. A retenção relativa é razoavelmente independente da vazão e pode, portanto, ser usada para auxiliar na identificação dos picos quando a vazão muda.

Para o componente 2 eluído depois do componente 1, a *retenção relativa não ajustada*, γ , é a razão entre os seus tempos de retenção não ajustados:

$$\text{Retenção relativa não ajustada: } \gamma = \frac{t_{r2}}{t_{r1}} \quad (22-16)$$

A retenção relativa não ajustada é o inverso da razão entre as velocidades com que os dois componentes se deslocam.

Para cada pico no cromatograma, o **fator de retenção**, k , é o tempo necessário para eluir aquele pico menos o tempo t_m necessário para a fase móvel passar através da coluna, expresso em múltiplos de t_m .

$$\text{Fator de retenção: } k = \frac{t_r - t_m}{t_m} \quad (22-17)$$

Quanto mais um componente é retido pela coluna, maior é o seu fator de retenção. Ele leva em conta o volume V_m para empurrar o solvente do início da coluna até o final da coluna. Se o volume adicional é $3V_m$ para eluir um soluto, então o fator de retenção para aquele soluto é 3.

Retenção relativa não ajustada

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{tempo de retenção do componente 2}}{\text{tempo de retenção do componente 1}} \\ &= \frac{\text{velocidade do componente 1}}{\text{velocidade do componente 2}} \end{aligned}$$

O fator de retenção também é chamado de *fator de capacidade*, *razão de capacidade* ou *razão de partição*, e é frequentemente escrito como k' em vez de k .

EXEMPLO Parâmetros de Retenção

Uma mistura de benzeno, tolueno e metano foi injetada em um cromatógrafo a gás. O metano produziu um pico fino após 42 s, enquanto o benzeno necessitou de 251 s e o tolueno foi eluído em 333 s. Determine o tempo de retenção ajustado e o fator de retenção para cada soluto. Determine também a retenção relativa e a retenção relativa não ajustada.

Solução Os tempos de retenção ajustados são

$$\text{Benzeno: } t'_r = t_r - t_m = 251 - 42 = 209 \text{ s} \quad \text{Tolueno: } t'_r = 333 - 42 = 291 \text{ s}$$

Os fatores de retenção são

$$\text{Benzeno: } k = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{251 - 42}{42} = 5,0 \quad \text{Tolueno: } k = \frac{333 - 42}{42} = 6,9$$

A retenção relativa é expressa por um número maior que a unidade:

$$\alpha = \frac{t'_r(\text{tolueno})}{t'_r(\text{benzeno})} = \frac{333 - 42}{251 - 42} = 1,39$$

A retenção relativa não ajustada é

$$\gamma = \frac{t_r(\text{tolueno})}{t_r(\text{benzeno})} = \frac{333}{251} = 1,33$$

Teste a Você Mesmo Etilbenzeno foi eluído em 350 s. Determine seu fator de retenção. Determine também a retenção relativa e a retenção relativa não ajustada para o etilbenzeno e o tolueno. (*Resposta:* 7,33, 1,058, 1,051)

Relação entre Tempo de Retenção e Coeficiente de Partição

O fator de retenção na Equação 22-17 é equivalente à

$$k = \frac{\text{tempo de permanência do soluto na fase estacionária}}{\text{tempo de permanência do soluto na fase móvel}} \quad (22-18a)$$

Veja por que isso é verdade. Se o soluto permanece todo o tempo na fase móvel e nenhum tempo na fase estacionária, ele seria eluído no tempo t_m . Fazendo-se $t_r = t_m$ na Equação 22-17, temos que $k = 0$, pois o soluto não permanece tempo algum na fase estacionária.

Suponhamos que o soluto permanece o mesmo tempo nas fases estacionária e móvel. O tempo de retenção seria então $t_r = 2t_m$ e $k = (2t_m - t_m)/t_m = 1$. Se o soluto permanece três vezes mais tempo na fase estacionária que na fase móvel, $t_r = 4t_m$ e $k = (4t_m - t_m)/t_m = 3$.

Se o soluto permanece três vezes mais tempo na fase estacionária que na fase móvel, existirá, em qualquer instante, três vezes mais mols do soluto na fase estacionária do que na fase móvel. A razão na Equação 22-18a é equivalente a

$$\frac{\text{Tempo que o soluto permanece na fase estacionária}}{\text{Tempo que o soluto permanece na fase móvel}} = \frac{\text{número de mols do soluto na fase estacionária}}{\text{número de mols do soluto na fase móvel}} \quad (22-18b)$$

$$k = \frac{c_e V_e}{c_m V_m}$$

onde c_e é a concentração do soluto na fase estacionária, V_e é o volume da fase estacionária, c_m é a concentração do soluto na fase móvel e V_m é o volume da fase móvel.

O quociente c_e/c_m é a razão entre as concentrações do soluto nas fases estacionária e móvel. Se a coluna é percorrida com uma lentidão suficiente para estar próxima ao equilíbrio, a razão c_e/c_m é o *coeficiente de partição*, K , correspondente ao processo de extração por solvente. Portanto, podemos escrever a Equação 22-18b na forma

Relação entre o tempo de retenção e o coeficiente de partição: $k = K \frac{V_e}{V_m}$ Eq. 22.17 $\frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t'_r}{t_m} \quad (22-19)$

que relaciona o tempo de retenção ao coeficiente de partição e aos volumes das fases estacionária e móvel. Como $t'_r \propto k \propto K$, a retenção relativa também pode ser expressa como

Retenção relativa: $\alpha = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_2}{K_1} \quad (22-20)$

Isto é, a retenção relativa de dois solutos é proporcional à razão entre seus coeficientes de partição. Essa relação expressa o fundamento físico da cromatografia.

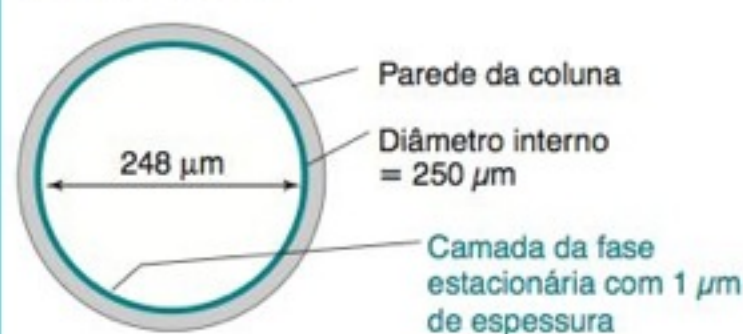
Fundamento físico da cromatografia:

Quanto maior a razão entre os coeficientes de partição correspondentes às fases móvel e estacionária, maior será a separação entre dois componentes de uma mistura.

EXEMPLO Tempo de Retenção e Coeficiente de Partição

No exemplo anterior, o metano produziu um pico fino depois de 42 s, enquanto o benzeno precisou de 251 s. A coluna cromatográfica capilar tem um diâmetro interno de 250 μm e é recoberta internamente com uma camada de fase estacionária com 1,0 μm de espessura. Estime o coeficiente de partição ($K = c_e/c_m$) do benzeno entre as fases estacionária e móvel e estabeleça que fração do tempo o benzeno permanece na fase móvel.

Solução Precisamos calcular os volumes relativos das fases estacionária e móvel. A coluna é um capilar com um revestimento, de pequena espessura, da fase estacionária na parede interna.



Raio da cavidade oca: $r_1 = 124 \mu\text{m}$

Raio até o meio da fase estacionária: $r_2 = 124,5 \mu\text{m}$

$$\text{Área transversal da coluna} = \pi r_1^2 = \pi (124 \mu\text{m})^2 = 4,83 \times 10^4 \mu\text{m}^2$$

$$\text{Área transversal do revestimento} = 2\pi r_2 \times \text{espessura} = 2\pi (124,5 \mu\text{m})(1,0 \mu\text{m}) = 7,8 \times 10^2 \mu\text{m}^2$$

Os volumes relativos das fases são proporcionais às áreas transversais relativas das fases. Portanto, $V_e/V_m = (7,8 \times 10^2 \mu\text{m}^2)/(4,83 \times 10^4 \mu\text{m}^2) = 0,016$. No exemplo anterior, determinamos que o fator de retenção para o benzeno era

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{251 - 42}{42} = 5,0$$

Substituindo esse valor na Equação 22-19, temos o coeficiente de partição:

$$k = K \frac{V_e}{V_m} \Rightarrow 5,0 = K(0,016) \Rightarrow K = 310$$

Para determinarmos a fração de tempo que o benzeno permanece na fase móvel, utilizamos as Equações 22-17 e 22-18a:

$$k = \frac{\text{tempo na fase estacionária}}{\text{tempo na fase móvel}} = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t_e}{t_m} \Rightarrow t_e = kt_m$$

onde t_e é o tempo na fase estacionária. A fração de tempo na fase móvel é

$$\text{Fração do tempo na fase móvel} = \frac{t_m}{t_e + t_m} = \frac{t_m}{kt_m + t_m} = \frac{1}{k + 1} = \frac{1}{5,0 + 1} = 0,17$$

Teste a Você Mesmo Determine o coeficiente de partição para o tolueno ($t_r = 333$ s) e estabeleça qual a fração do tempo que ele permanece na fase móvel. (**Resposta:** 430, 0,13)

O volume de retenção, V_r , é o volume de fase móvel necessário para eluir um determinado soluto da coluna:

$$\text{Volume de retenção: } V_r = t_r \cdot u_v \quad (22-21)$$

em que u_v é a vazão volumétrica (volume que escoar por unidade de tempo) da fase móvel. O volume de retenção de um determinado soluto é constante para uma faixa de vazões.

Aumento de Escala

Normalmente, usamos a cromatografia com finalidades *analíticas* (para separar e identificar ou medir os componentes de uma mistura) ou com finalidades *preparativas* (para purificar uma quantidade significativa de um componente presente em uma mistura). A cromatografia analítica geralmente é feita usando-se colunas finas, que permitem uma boa separação. Para a cromatografia preparativa, usamos colunas mais largas, que podem ser usadas com uma carga maior (Figura 22-8).¹⁰ A cromatografia preparativa é especialmente importante na indústria farmacêutica, onde pode diminuir o alto custo da separação de compostos como *isômeros óticos* de fármacos (Boxe 23-1).

Se foi desenvolvido um procedimento cromatográfico para separar 2 mg de uma mistura em uma coluna com um diâmetro de 1,0 cm, qual é o tamanho de coluna que deve ser usada para separar 20 mg da mistura? A maneira mais fácil de aumentarmos a escala do processo é manter o mesmo comprimento da coluna e aumentar a área transversal, mantendo constante a razão entre a massa de amostra e o volume da coluna. Como a área transversal de uma coluna é πr^2 , onde r é o raio da coluna, o diâmetro desejado é dado por

$$\begin{aligned} \text{Equação de proporcionalidade: } \frac{\text{Massa grande}}{\text{Massa pequena}} &= \left(\frac{\text{raio da coluna grande}}{\text{raio da coluna pequena}} \right)^2 & (22-22) \\ \frac{20 \text{ mg}}{2 \text{ mg}} &= \left(\frac{\text{raio da coluna grande}}{0,50 \text{ cm}} \right)^2 \\ \text{Raio da coluna grande} &= 1,58 \text{ cm} \end{aligned}$$

Nesse caso, uma coluna com um diâmetro próximo a 3 cm seria apropriada.

Para reproduzir as condições de uma coluna menor em uma coluna maior, a *vazão linear* (não a vazão volumétrica) deve ser mantida constante. Como a área (e consequentemente o volume) da coluna grande é 10 vezes maior do que a da coluna menor, no exemplo anterior, a vazão volumétrica deve ser 10 vezes maior para manter uma vazão linear constante. Se a coluna menor tinha uma vazão volumétrica de 0,3 mL/min, a coluna maior deve apresentar uma vazão volumétrica de 3 mL/min.

A massa da amostra (g) que pode ser submetida à cromatografia preparativa em uma coluna de sílica em fase reversa é, *aproximadamente*,

$$\text{Capacidade da coluna (g)} \approx (2,2 \times 10^{-7}) L d_c^2 \sigma_g$$

onde L é o comprimento da coluna em milímetros, d_c é o diâmetro da coluna em mm, e σ_g é a área superficial (m^2) por grama da fase estacionária.¹¹ Para $L = 250$ mm, $d_c = 50$ mm e $\sigma_g = 200 \text{ m}^2/\text{g}$, estima-se a capacidade da coluna como $(2,2 \times 10^{-7})(250)(50)^2(200) = 28$ g. Este cálculo pressupõe que a banda ocupará inteiramente o volume da coluna, o que constitui um valor superestimado. Se a banda ocupar 20% da coluna, o que é comum em cromatografia, a massa da amostra será $(0,2)(28 \text{ g}) = 5,6$ g.

O volume é proporcional ao tempo, portanto, qualquer razão de tempos pode ser escrita como sendo a razão correspondente de volumes. Se V_m é o volume de eluição para um componente não retido,

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{V_r - V_m}{V_m}$$

em que V_r é o volume de retenção para o soluto.

Regras para o aumento de escala:

- Manter o comprimento da coluna constante
- A área da seção transversal da coluna é \propto à massa do analito

$$\frac{\text{Massa}_2}{\text{Massa}_1} = \left(\frac{\text{raio}_2}{\text{raio}_1} \right)^2$$

(O símbolo matemático \propto significa "proporcional")

- Manter constante a vazão linear na coluna:

$$\frac{\text{Vazão volumétrica}_2}{\text{Vazão volumétrica}_1} = \left(\frac{\text{raio}_2}{\text{raio}_1} \right)^2$$

- O volume de amostra a ser injetado na coluna é \propto à massa do analito.
- Se você mudar o comprimento da coluna, então a massa de amostra pode ser aumentada proporcionalmente ao comprimento total.



FIGURA 22-8 Coluna para cromatografia preparativa em escala industrial, que pode purificar um quilograma de material. O volume da coluna é de 300 L. [Cortesia Prochrom, Inc., Indianápolis, IN.]

22-4 Eficiência de Separação

Dois fatores contribuem para que os compostos sejam bem separados pela cromatografia. Um deles é a diferença nos tempos de eluição entre os picos: quanto mais afastados, melhor a sua separação. O outro fator é o alargamento dos picos: quanto mais largos os picos, pior a sua separação. Nesta seção vamos abordar como determinamos a eficiência de uma separação.

Resolução

O soluto que se move através de uma coluna cromatográfica tende a se dispersar de acordo com uma distribuição gaussiana, com um desvio-padrão σ (Figura 22-9). Quanto mais tempo um soluto demora para passar através de uma coluna, mais larga se torna a sua banda. As medidas comuns da largura de banda são: (1) a largura $w_{1/2}$ medida na altura igual à metade da altura do pico e (2) a largura w na linha base entre as tangentes traçadas a partir das partes mais íngremes do pico. Usando a Equação 4-3 para um pico gaussiano, é possível mostrar que $w_{1/2} = 2,35\sigma$ e $w = 4\sigma$.

Em cromatografia, a **resolução** de um pico em relação a um outro pico é definida como

$$\text{Resolução: } \text{Resolução} = \frac{\Delta t_r}{w_{\text{méd}}} = \frac{\Delta V_r}{w_{\text{méd}}} = \frac{0,589\Delta t_r}{w_{1/2\text{méd}}} \quad (22-23)$$

em que Δt_r ou ΔV_r é a separação entre os picos (em unidades de tempo ou de volume) e $w_{\text{méd}}$ é a largura média dos dois picos na unidade correspondente. (A largura de pico é medida na base, como é mostrado na Figura 22-9.) Por outro lado, a última expressão na Equação 22-23 usa $w_{1/2\text{méd}}$, a largura de um pico gaussiano a meia altura. A Figura 22-10 mostra a sobreposição de dois picos com diferentes graus de resolução. Para a análise quantitativa, é altamente desejável uma resolução $> 1,5$.

EXEMPLO Medida da Resolução

Um pico, com um tempo de retenção de 407 s, tem uma largura a meia altura de 7,6 s. Um pico vizinho é eluído 17 s mais tarde com $w_{1/2} = 9,4$ s. Determine a resolução para esses dois componentes.

Solução

$$\text{Resolução} = \frac{0,589\Delta t_r}{w_{1/2\text{méd}}} = \frac{0,589(17 \text{ s})}{\frac{1}{2}(7,6 \text{ s} + 9,4 \text{ s})} = 1,18$$

Teste a Você Mesmo Que diferença entre tempo de retenção é necessária para uma resolução adequada de 1,5? (**Resposta:** 21,6 s)

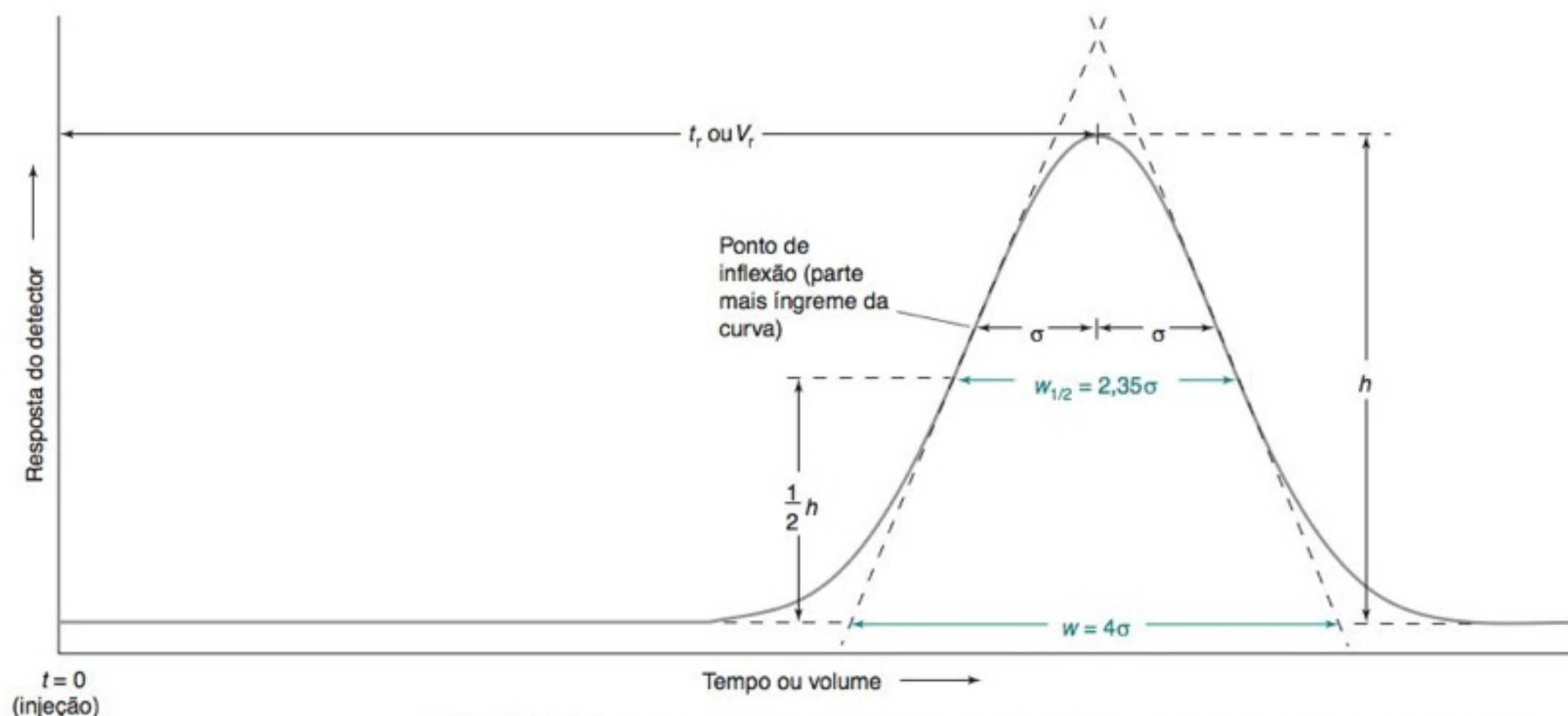


FIGURA 22-9 Cromatograma gaussiano idealizado mostrando como são determinados os valores de w e $w_{1/2}$. O valor de w é obtido pela extrapolação das tangentes nos pontos de inflexão, até a linha base.

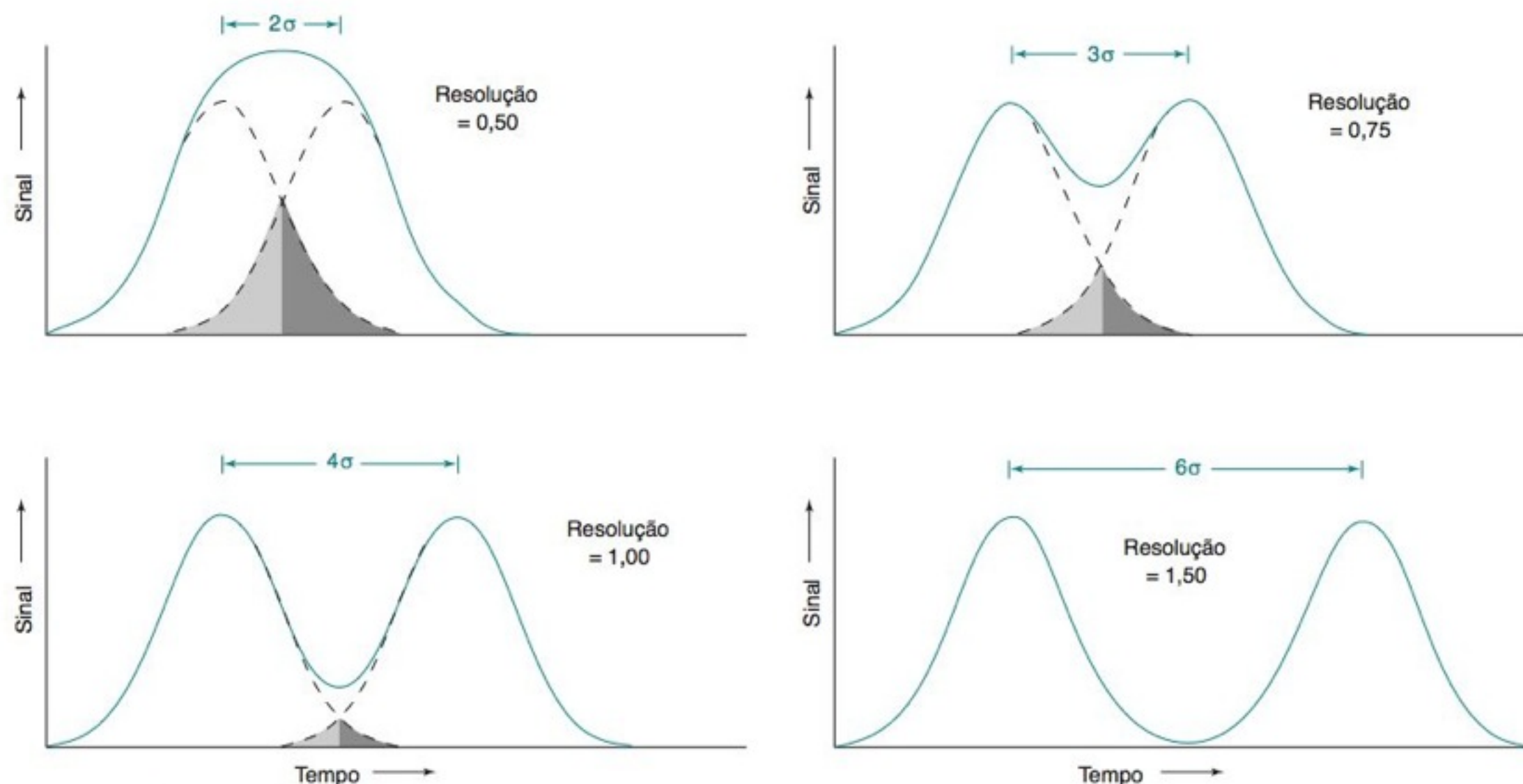


FIGURA 22-10 Resolução de dois picos gaussianos com áreas e amplitudes iguais. As linhas tracejadas mostram os picos individuais e as linhas cheias são a soma dos dois picos. A área de sobreposição está sombreada.

Difusão

A banda correspondente a um determinado soluto aumenta à medida que ele se desloca através de uma coluna cromatográfica (Figura 22-11). Idealmente, uma banda infinitamente estreita na entrada da coluna emerge com uma forma gaussiana na saída. Em circunstâncias menos ideais, a banda torna-se assimétrica.

Uma das principais causas do alargamento das bandas é a **difusão**, que é o transporte líquido de um soluto de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração através do movimento aleatório das moléculas. A Figura 22-12 mostra o movimento aleatório das moléculas através do *movimento browniano* de uma esférula fluorescente dentro de uma gotícula de água microscópica. A esférula é empurrada pelas moléculas de água movendo-se em direções aleatórias com velocidades também aleatórias. Mudanças nas coordenadas x e y da esférula em intervalos sucessivos seguem uma distribuição gaussiana.

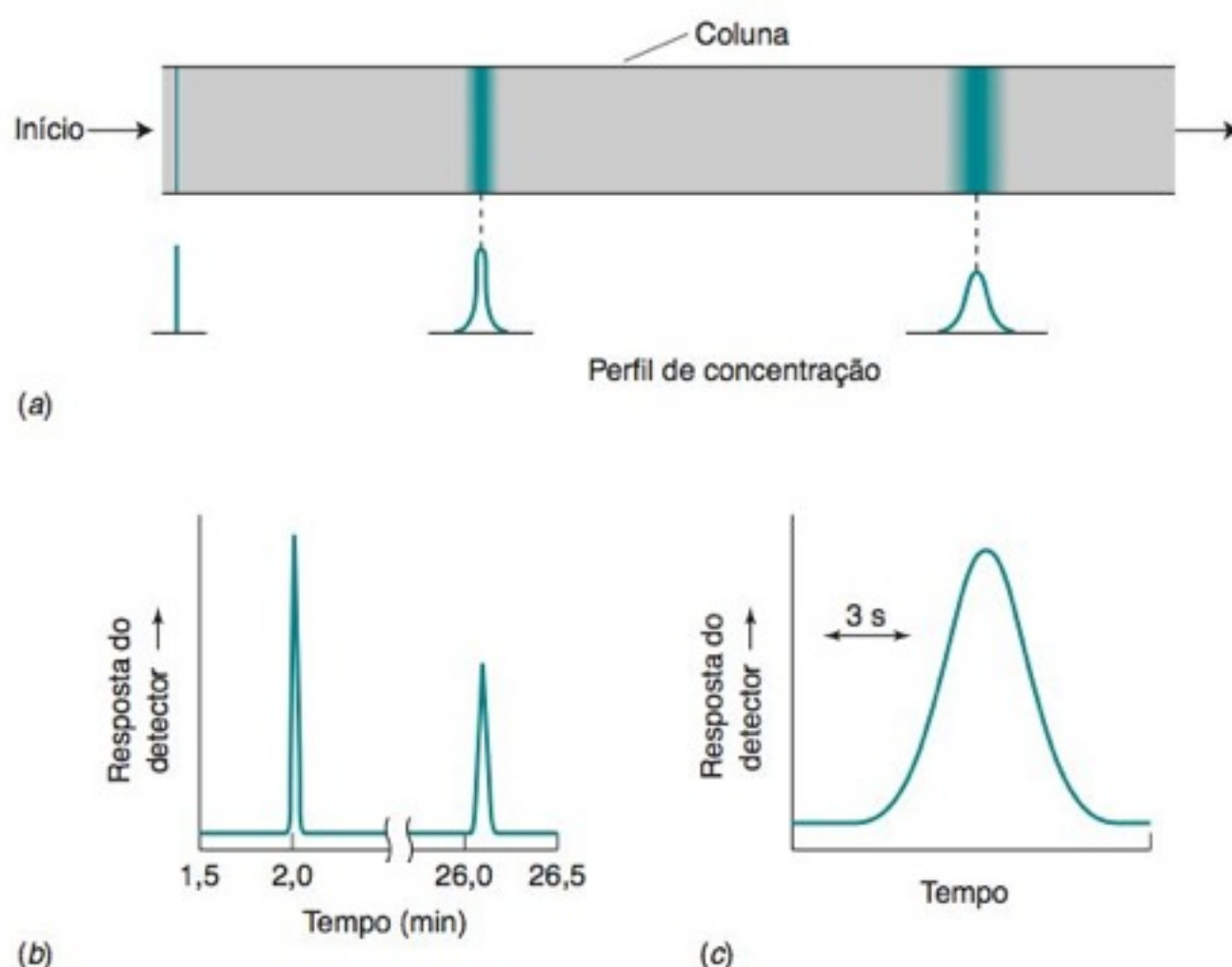


FIGURA 22-11 (a) Representação esquemática do alargamento de uma banda de um soluto, inicialmente estreita, à medida que ele se move através de uma coluna cromatográfica. (b) Alargamento difusional observado experimentalmente de uma banda depois de 2 e 26 min em uma coluna de eletroforese capilar. (c) Vista expandida de uma banda gaussiana após 26 minutos. [De M. U. Musheev, S. Javaherian, V. Okhonin e S. N. Krylov, "Diffusion as a Tool of Measuring Temperature Inside a Capillary", *Anal. Chem.* **2008**, 80, 6752.]

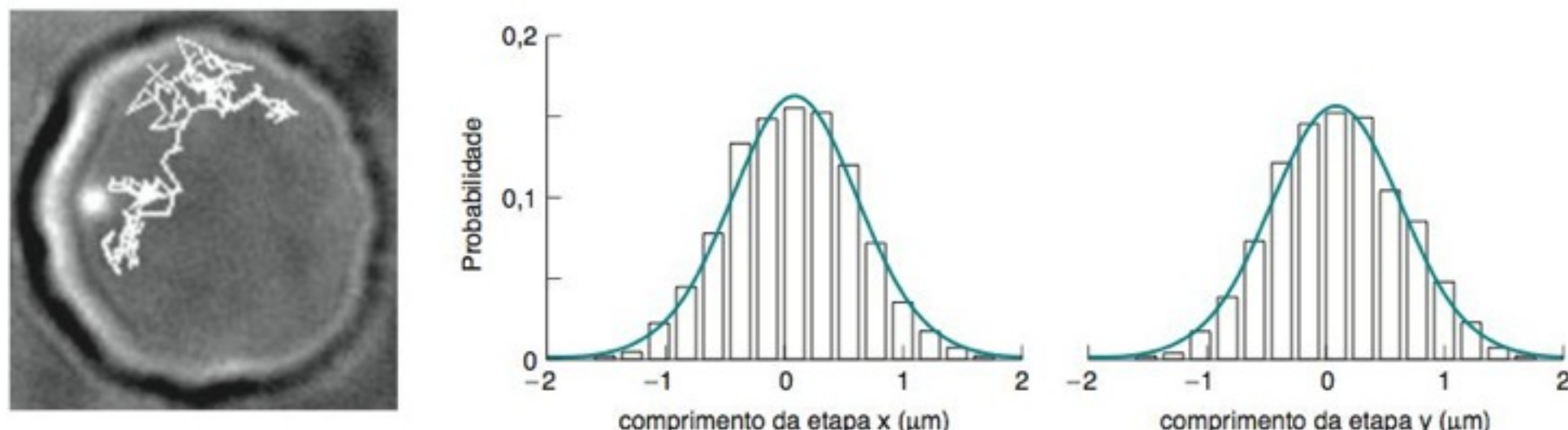


FIGURA 22-12 Movimento browniano de uma esférula fluorescente de 290 nm de diâmetro em uma gota de água de 20 μm de diâmetro em intervalos de 155 ms. Os histogramas mostram Δx e Δy para cada etapa em 800 fotografias. A curva suave é o ajuste através de uma gaussiana. [De J. C. Gadd, C.L. Kuyper, B. S. Fujimoto, R. W. Allen e D. T. Chiu, "Sizing Subcellular Organelles and Nanoparticles Confined Within Aqueous Droplets", *Anal. Chem.* **2008**, 80, 3450.]

O **coeficiente de difusão** mede a velocidade com que as moléculas se movem aleatoriamente de uma região de concentração maior para uma região de concentração menor. A Figura 23-12 mostra o movimento do soluto através de um plano com um gradiente de concentração dc/dx . O número de mols que cruza cada metro quadrado por segundo, chamado de **fluxo**, J , é proporcional ao gradiente de concentração:

A Equação 22-24 é chamada *primeira lei de Fick da difusão*. Se a concentração é expressa em mol/m³, a unidade correspondente a D será m²/s¹.

Definição do coeficiente de difusão: Fluxo $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right) \equiv J = -D \frac{dc}{dx}$ (22-24)

A constante de proporcionalidade, D , é o coeficiente de difusão, e o sinal negativo é necessário porque o fluxo líquido é da região de maior concentração para a região de menor concentração. A Tabela 22-1 mostra que a difusão em líquidos é 10⁴ vezes mais lenta do que a difusão em gases. Macromoléculas, como a ribonuclease e a albumina, se difundem de 10 a 100 vezes mais lentamente do que moléculas pequenas.

Se o soluto inicia seu percurso por uma coluna em uma camada infinitamente estreita, com m mols por unidade de área transversal da coluna, e se dispersa quando ele se desloca devido a mecanismos associados à difusão, então, o perfil gaussiano da banda pode ser descrito por

Alargamento da banda cromatográfica devido à difusão: $c = \frac{m}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$ (22-25)

TABELA 22-1 Coeficientes de difusão de algumas substâncias a 298 K

Soluto	Solvente	Coeficiente de difusão (m ² /s)
H ₂ O	H ₂ O	$2,3 \times 10^{-9}$
Sacarose	H ₂ O	$0,52 \times 10^{-9}$
Glicina	H ₂ O	$1,1 \times 10^{-9}$
CH ₃ OH	H ₂ O	$1,6 \times 10^{-9}$
Ribonuclease (MF 13 700)	H ₂ O (293 K)	$0,12 \times 10^{-9}$
Albumina de soro (MF 66 000)	H ₂ O (293 K)	$0,059 \times 10^{-9}$
I ₂	Hexano	$4,0 \times 10^{-9}$
CCl ₄	Heptano	$3,2 \times 10^{-9}$
N ₂	CCl ₄	$3,4 \times 10^{-9}$
CS ₂ (g)	Ar (293 K)	$1,0 \times 10^{-5}$
O ₂ (g)	Ar (273 K)	$1,8 \times 10^{-5}$
H ⁺	H ₂ O	$9,3 \times 10^{-9}$
OH ⁻	H ₂ O	$5,3 \times 10^{-9}$
Li ⁺	H ₂ O	$1,0 \times 10^{-9}$
Na ⁺	H ₂ O	$1,3 \times 10^{-9}$
K ⁺	H ₂ O	$2,0 \times 10^{-9}$
Cl ⁻	H ₂ O	$2,0 \times 10^{-9}$
I ⁻	H ₂ O	$2,0 \times 10^{-9}$

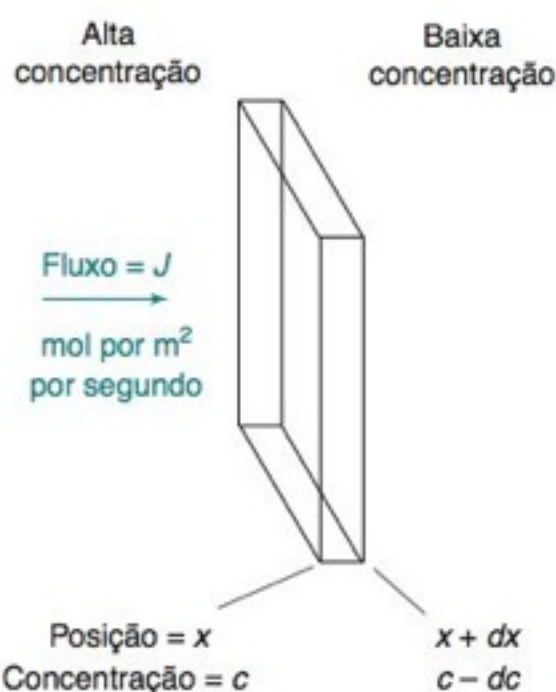


FIGURA 22-13 O fluxo das moléculas que cruzam um plano, de área unitária, é proporcional ao gradiente de concentração e ao coeficiente de difusão: $J = -D(dc/dx)$.

onde c é a concentração (mol/m^3), t é o tempo e x é a distância ao longo da coluna a partir do centro da banda. (O centro da banda, nesta equação, é sempre em $x = 0$.) A comparação entre as Equações 22-25 e 4-3 mostra que o desvio-padrão da banda é

$$\text{Desvio-padrão da banda: } \sigma = \sqrt{2Dt} \quad (22-26)$$

A largura da banda é $\propto \sqrt{t}$. Se o tempo de eluição aumenta de 4 vezes, a difusão alargará a banda de duas vezes.

Altura do Prato: Uma Medida da Eficiência da Coluna

A Equação 22-26 nos mostra que o desvio-padrão do alargamento da banda devido à difusão é $\sqrt{2Dt}$. Se o soluto percorreu uma distância x com uma vazão linear u_x (m/s), então o tempo que ele permaneceu na coluna é $t = x/u_x$. Logo,

$$\sigma^2 = 2Dt = 2D \frac{x}{u_x} = \underbrace{\left(\frac{2D}{u_x} \right)}_{\text{Altura do prato} = H} x = Hx$$

u_x = vazão linear (distância/tempo)
 u_v = vazão volumétrica (volume/tempo)

$$\text{Altura do prato: } H = \sigma^2/x \quad (22-27)$$

A **altura do prato**, H , é uma constante de proporcionalidade entre a variância, σ^2 , da banda e a distância que ela percorreu, x . O nome vem da teoria da destilação, onde a separação pode ser feita em estágios discretos denominados pratos. A altura do prato também é conhecida como *altura equivalente a um prato teórico*. Ela é, aproximadamente, o comprimento da coluna necessário para que o soluto atinja um equilíbrio entre as fases móvel e estacionária. Este conceito será posteriormente explorado no Boxe 22-2. *Quanto menor a altura do prato, menor a largura da banda.*

Ainda na adolescência, A. J. P. Martin, um dos inventores da cromatografia de partição, construiu colunas de destilação com seções discretas constituídas por latas usadas em embalagem para café. (Não temos nenhuma ideia do que ele estava destilando!) Quando ele formulou a teoria da cromatografia de partição, ele adotou os mesmos termos da teoria da destilação.

A capacidade de uma coluna em separar os componentes de uma mistura aumenta com a diminuição da altura do prato. Dizemos que uma coluna eficiente tem mais pratos teóricos do que uma coluna ineficiente. Solutos diferentes, passando através da mesma coluna, possuem alturas de pratos diferentes, pois eles têm coeficientes de difusão diferentes. As alturas dos pratos se situam na faixa de $\sim 0,1$ a 1 mm na cromatografia a gás, ~ 10 μm na cromatografia líquida de alto desempenho e < 1 μm na eletroforese capilar.

Altura menor do prato \Rightarrow
 picos mais estreitos \Rightarrow
 melhores separações

A altura do prato é o comprimento σ^2/x , onde σ é o desvio-padrão da banda gaussiana na Figura 22-9 e x é a distância percorrida. Para um soluto emergindo de uma coluna de comprimento L , o número de pratos, N , na coluna inteira é o comprimento L dividido pela altura do prato:

$$N = \frac{L}{H} = \frac{Lx}{\sigma^2} = \frac{L^2}{\sigma^2} = \frac{16L^2}{w^2}$$

pois $x = L$ e $\sigma = w/4$. Nessa expressão, w tem unidades de comprimento e o número de pratos é adimensional. Se expressarmos L e w (ou σ) em unidades de tempo em vez de unidades de comprimento, N continua sendo adimensional. Obtemos uma expressão mais útil para N escrevendo

$$\text{Número de pratos na coluna: } N = \frac{16t_r^2}{w^2} = \frac{t_r^2}{\sigma^2} \quad (22-28a)$$

Quando determinamos a altura do prato para uma coluna, escolhemos um pico que apresente um fator de retenção maior que 5.

em que t_r é o tempo de retenção do pico e w é a largura na base, na Figura 22-9, em unidades de tempo. Se usarmos a largura a meia altura, também chamada de *meia largura*, em vez da largura definida pela base do pico, temos

$$\text{Número de pratos na coluna: } N = \frac{5,55t_r^2}{w_{1/2}^2} \quad (22-28b)$$

Desafio Se N é constante, mostre que a largura de um pico cromatográfico aumenta com o aumento do tempo de retenção. Isto é, picos sucessivos em um cromatograma tendem a ser alargados de forma crescente.

EXEMPLO Determinação do Número de Pratos e da Altura do Prato

Um soluto com um tempo de retenção de 407 s, tem um pico com uma largura na base de 13,0 s em uma coluna de 12,2 m de extensão. Determine o número de pratos e a altura do prato.

Solução

$$N = \frac{16t_r^2}{w^2} = \frac{16 \cdot 407^2}{13,0^2} = 1,57 \times 10^4$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{12,2 \text{ m}}{1,57 \times 10^4} = 0,78 \text{ mm}$$

Teste a Você Mesmo A meia largura do mesmo pico é de 7,6 s. Determine a altura do prato. (**Resposta:** 0,77 mm)

Para estimar o número de pratos teóricos no pico assimétrico da Figura 22-14, traçamos uma linha horizontal cruzando a banda em uma altura igual a 1/10 da altura máxima. As grandezas A e B podem então ser medidas, e o número de pratos é¹²

$$N \approx \frac{41,7(t_r/w_{0,1})^2}{A/B + 1,25} \quad (22-29)$$

em que $w_{0,1}$ é a largura ($= A + B$) em 1/10 da altura.

Fatores que Afetam a Resolução

Para dois picos muito próximos entre si, a relação entre o número de pratos e a resolução é¹³

$$\text{Resolução} = \frac{\sqrt{N}}{4}(\gamma - 1) \quad (22-30)$$

em que N é o número de pratos teóricos e γ a *retenção relativa não ajustada* na Equação 22-16. Para os tempos de retenção de $t_A = 341$ s e $t_B = 348$ s, $\gamma = 348/341 = 1,021$.

Uma característica importante da Equação 22-30 é que a resolução é proporcional a \sqrt{N} . Portanto, *quando o comprimento da coluna dobra, a resolução aumenta de $\sqrt{2}$* . A Figura 22-15 mostra o efeito do comprimento da coluna na separação da L-fenilalanina da L-fenilalanina-D₅, na qual o anel da fenila tem cinco átomos de deutério. A mistura passa através de um par de colunas de cromatografia líquida por meio de um engenhoso sistema de válvulas, que, repetidas vezes, recicla a mistura através das duas colunas. Após a primeira passagem, na Figura 22-15, os picos estão muito pouco resolvidos. Após 15 passagens, a separação na linha base foi atingida. Os resultados da Figura 22-15 mostram, como é previsto pela Equação 22-30, que o quadrado da resolução é proporcional ao número de vezes que a mistura passa pelas colunas.

A Equação 22-30 também nos mostra que a resolução aumenta quando a retenção relativa não ajustada γ aumenta. A retenção relativa não ajustada é a velocidade relativa dos dois componentes através da coluna. A maneira de alterar a velocidade relativa é mudar a fase estacionária, na cromatografia a gás, ou as fases estacionária e móvel, na cromatografia líquida. As equações importantes para a cromatografia estão resumidas na Tabela 22-2.

EXEMPLO Número de Pratos Necessários para a Resolução Desejada

Dois solutos têm uma retenção relativa não ajustada de $\gamma = 1,06$. Quantos pratos são necessários para se obter uma resolução de 1,5? E de 3,0? Se a altura do prato é de 0,5 mm na cromatografia a gás, qual o comprimento da coluna para uma resolução de 1,5?

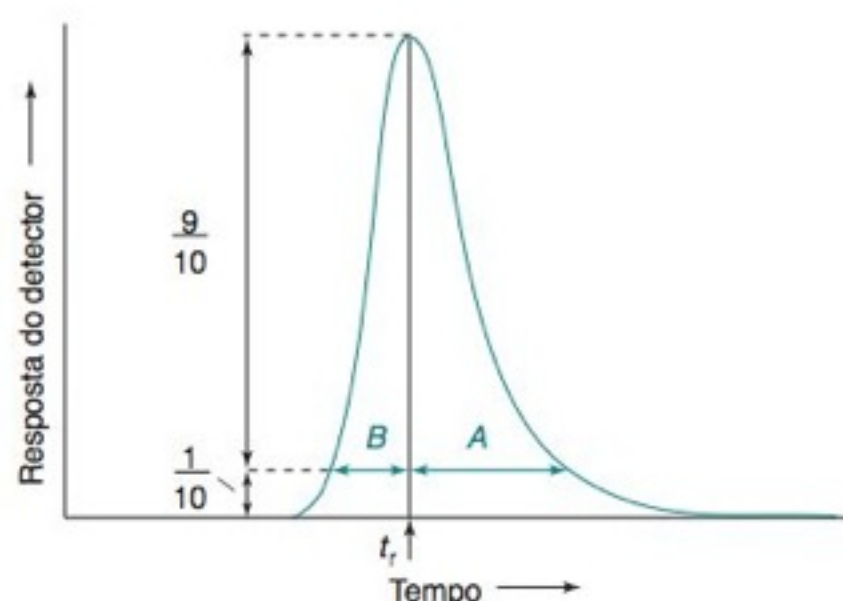


FIGURA 22-14 Pico assimétrico mostrando os parâmetros usados para a estimativa do número de pratos teóricos.

Todas as grandezas têm que ser medidas nas mesmas unidades, como, por exemplo, em minutos ou em centímetros.

Retenção relativa não ajustada: $\gamma = \frac{u_A}{u_B} = \frac{t_B}{t_A}$

u_A, u_B = velocidades lineares dos componentes A e B
 t_A, t_B = tempos de retenção dos componentes A e B

Resolução $\propto \sqrt{N} \propto \sqrt{L}$

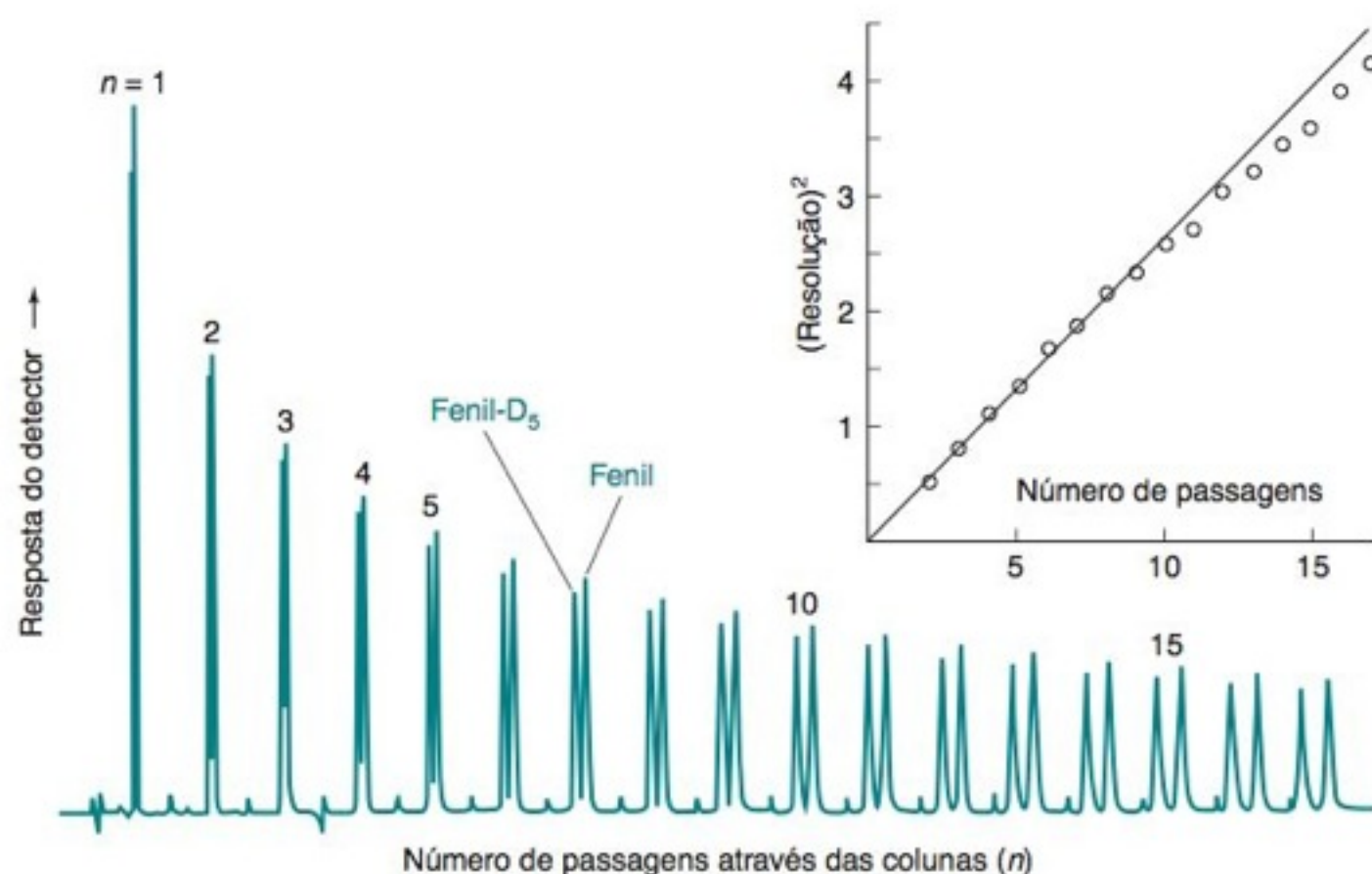


FIGURA 22-15 Separação entre a L-fenilalanina 0,5 mM e a L-fenilalanina-D₅ 0,5 mM através de repetidas passagens por um par de colunas de cromatografia líquida Hypersil C8 (25 cm × 4,6 mm), eluídas com uma mistura acetonitrila-água, na proporção 10:90, contendo Na₂SO₄ 25 mM e ácido trifluoroacético a 0,1% em relação à água. A retenção relativa na primeira passagem é $\alpha = 1,03$. [De K. Lan e J. W. Jorgensen, "Pressure-Induced Retention Variations in Reversed-Phase Alternate-Pumping Recycle Chromatography", *Anal. Chem.* **1998**, 70, 2773.]

Solução Usamos a Equação 22-30:

$$\text{Resolução} = 1,5 = \frac{\sqrt{N}}{4}(\gamma - 1) \Rightarrow N = \left(\frac{4(1,5)}{1,06 - 1} \right)^2 = 1,0 \times 10^4 \text{ pratos}$$

Para dobrar a resolução para 3,0 é necessário um número de pratos quatro vezes maior, ou seja, $4,0 \times 10^4$ pratos. Para uma resolução de 1,5, o comprimento necessário da coluna é $(0,5 \text{ mm/prato})(1,0 \times 10^4 \text{ pratos}) = 5 \text{ m}$.

Teste a Você Mesmo Se $\gamma = 1,06$ e $H = 3 \mu\text{m}$ na cromatografia líquida, qual o comprimento da coluna em cm que dá uma resolução de 1,5? (**Resposta:** 3,0 cm)

22-5 Por que as Bandas Alargam¹⁴

Uma banda de soluto invariavelmente se expande quando ela percorre uma coluna cromatográfica (Figura 22-11), e emerge no detector com um desvio-padrão σ . Cada mecanismo individual, que contribui para o alargamento, produz um desvio-padrão σ_i . A variância observada (σ_{obs}^2) de uma banda é a soma das variâncias de todos os mecanismos contribuintes:

$$\text{A variância é aditiva: } \sigma_{\text{obs}}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \dots = \sum \sigma_i^2 \quad (22-31)$$

A variância é aditiva, mas o desvio-padrão não é.

Alargamento Fora da Coluna

O soluto não pode ser injetado na coluna em uma região infinitesimalmente estreita, logo a banda possui uma largura finita, mesmo antes de entrar na coluna. Se a banda é injetada por uma conexão de largura Δt (medida em unidades de tempo), a contribuição para a variância da largura de banda final é

$$\text{Variância decorrente da injeção ou da detecção: } \sigma_{\text{injeção}}^2 = \sigma_{\text{detector}}^2 = \frac{(\Delta t)^2}{12} \quad (22-32)$$

A mesma relação é válida para o alargamento de banda em um detector que necessita de um tempo Δt para que a amostra passe através dele. Algumas vezes é possível a detecção na própria coluna, o que elimina o alargamento causado pelo detector.

TABELA 22-2 Resumo das equações úteis em cromatografia

Grandeza	Equação	Parâmetros
Coeficiente de partição	$K = c_e/c_m$	c_e = concentração do soluto na fase estacionária c_m = concentração do soluto na fase móvel
Tempo de retenção ajustado	$t'_r = t_r - t_m$	t_r = tempo de retenção do soluto de interesse t_m = tempo de retenção do soluto que não é retido
Volume de retenção	$V_r = t_r \cdot u_v$	u_v = vazão volumétrica = volume/unidade de tempo
Fator de retenção	$k = t'_r/t_m = KV_e/V_m$ $k = \frac{t_e}{t_m}$	V_e = volume da fase estacionária V_m = volume da fase móvel t_e = tempo em que o soluto permanece na fase estacionária t_m = tempo em que o soluto permanece na fase móvel
Retenção relativa	$\alpha = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_2}{K_1}$	Os índices 1 e 2 referem-se aos dois solutos
Retenção relativa não ajustada	$\gamma = t_2/t_1 (\gamma > 1)$	t_2 = tempo de retenção do soluto 2 t_1 = tempo de retenção do soluto 1
Número de pratos	$N = \frac{16t_r^2}{w^2} = \frac{5,55t_r^2}{w_{1/2}^2}$	w = largura na base $w_{1/2}$ = largura a meia altura
Altura do prato	$H = \frac{\sigma^2}{x} = \frac{L}{N}$	σ = desvio-padrão da banda x = distância percorrida pelo centro da banda L = comprimento da coluna N = número de pratos da coluna
Resolução	$\text{Resolução} = \frac{\Delta t_r}{w_{\text{méd}}} = \frac{\Delta V_r}{w_{\text{méd}}}$ $\text{Resolução} = \frac{\sqrt{N}}{4}(\gamma - 1)$	Δt_r = diferença nos tempos de retenção ΔV_r = diferença nos volumes de retenção $w_{\text{méd}}$ = largura média medida na linha base nas mesmas unidades que o numerador (tempo ou volume) N = número de pratos γ = retenção relativa não ajustada

EXEMPLO Alargamento da Banda Antes e Depois da Coluna

Uma banda de uma coluna, eluída em uma vazão de 1,35 mL/min, tem uma largura a meia altura de 16,3 s. A amostra foi injetada por meio de um conector fino, com um volume de 0,30 mL, e o volume do detector é de 0,20 mL. Determine as variâncias introduzidas pela injeção e pela detecção. Qual seria a largura a meia altura se o alargamento ocorresse somente na coluna?

Solução A Figura 22-9 nos diz que a largura a meia altura é $w_{1/2} = 2,35\sigma$. Portanto, a variância total observada é

$$\sigma_{\text{obs}}^2 = \left(\frac{w_{1/2}}{2,35}\right)^2 = \left(\frac{16,3}{2,35}\right)^2 = 48,11 \text{ s}^2$$

O tempo de injeção é $\Delta t_{\text{injeção}} = (0,30 \text{ mL})/(1,35 \text{ mL/min}) = 0,222 \text{ min} = 13,3 \text{ s}$. Portanto,

$$\sigma_{\text{injeção}}^2 = \frac{\Delta t_{\text{injeção}}^2}{12} = \frac{13,3^2}{12} = 14,81 \text{ s}^2$$

O tempo gasto no detector é $\Delta t_{\text{detector}} = (0,20 \text{ mL})/(1,35 \text{ mL/min}) = 8,89 \text{ s}$ e $\sigma_{\text{detector}}^2 = (\Delta t_{\text{detector}})^2/12 = 6,58 \text{ s}^2$. A variância observada é

$$\sigma_{\text{obs}}^2 = \sigma_{\text{coluna}}^2 + \sigma_{\text{injeção}}^2 + \sigma_{\text{detector}}^2$$

$$48,11 = \sigma_{\text{coluna}}^2 + 14,81 + 6,58 \Rightarrow \sigma_{\text{coluna}}^2 = 26,72 \text{ s}^2$$

A largura decorrente do alargamento proveniente apenas da coluna é $w_{1/2} = 2,35\sigma_{\text{coluna}} = 12,1 \text{ s}$, que corresponde a cerca de 3/4 da largura observada.

Teste a Você Mesmo Preveja o valor de $w_{1/2}$ se o volume injetado fosse diminuído para 0,15 mL? (**Resposta:** 14,3 s)

O pior alargamento de banda possível ocorre no grande espaço morto que algumas colunas cromatográficas rudimentares apresentam, onde cada gota nova que sai da coluna mistura-se com um volume significativo de eluente, que já está presente no espaço morto. Para minimizar o alargamento de banda, o comprimento do espaço morto e o comprimento dos tubos de conexão devem ser reduzidos ao máximo. A amostra deve ser aplicada uniformemente em uma pequena região, entrando na coluna antes de se misturar com o eluente.

Equação da Altura do Prato

A altura do prato (H) é proporcional à variância de uma banda cromatográfica (Equação 22-27): quanto menor a altura do prato, mais estreita a banda. A **equação de van Deemter** nos mostra como a coluna e a vazão afetam a altura do prato:

Equação de van Deemter para a altura do prato:

$$H \approx A + \frac{B}{u_x} + Cu_x \quad (22-33)$$

Caminhos múltiplos Difusão longitudinal Tempo de equilíbrio

em que u_x é a vazão linear e A , B e C são constantes para uma dada coluna e fase estacionária. Mudando-se a coluna e a fase estacionária, mudam os valores de A , B e C . A equação de van Deemter mostra que existem mecanismos de alargamento de banda que são proporcionais à vazão, inversamente proporcionais à vazão e independentes da vazão (Figura 22-16).

Em colunas empacotadas, todos os três termos contribuem para o alargamento de banda. Nas colunas capilares, o termo correspondente aos caminhos múltiplos (A) é 0, portanto, a largura da banda diminui e a resolução aumenta. Na eletroforese capilar (Capítulo 25), A e C tendem a 0, reduzindo assim a altura do prato para valores da ordem de submicron e proporcionando separações extremamente eficientes.

Difusão Longitudinal

Se pudéssemos aplicar uma quantidade de soluto no centro da coluna, com a banda do soluto tendo a forma de um disco fino, a banda iria lentamente alargar à medida que as moléculas se difundissem a partir da região de maior concentração dentro da banda para as regiões de menor concentração nas extremidades da banda. O processo de alargamento de uma banda devido à difusão é chamado de **difusão longitudinal**, pois a difusão se dá ao longo do eixo da coluna, e ocorre enquanto a banda inteira é transportada pelo fluxo de solvente (Figura 22-17).

O termo B/u_x na Equação 22-33 surge a partir da difusão longitudinal. Quanto mais rápida a vazão linear, menor é o tempo de permanência na coluna e menor o alargamento de banda devido à difusão. A Equação 22-26 nos mostrou que a variância resultante do processo de difusão é

$$\sigma^2 = 2D_m t = \frac{2D_m L}{u_x}$$

Altura do prato decorrente da difusão longitudinal:

$$H_D = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{2D_m}{u_x} \equiv \frac{B}{u_x} \quad (22-34)$$

em que D_m é o coeficiente de difusão do soluto na fase móvel, t é o tempo e H_D é a altura do prato devida à difusão longitudinal. O tempo necessário para percorrer toda a extensão da coluna é L/u_x , onde L é o comprimento da coluna e u_x é a vazão linear.

Tempo de Equilíbrio Finito entre as Fases

O termo Cu_x na Equação 22-33 é proveniente do tempo finito necessário para o soluto alcançar o equilíbrio entre as fases móvel e estacionária.¹⁵ Embora algum soluto fique preso à fase estacionária, o soluto restante na fase móvel segue adiante, resultando assim no alargamento da região global do soluto (Figura 22-18).

A altura do prato a partir do tempo de equilíbrio finito também é chamada de *termo de transferência de massa* e é dada por

Altura do prato decorrente do tempo de equilíbrio finito:

$$H_{\text{transferência de massa}} = Cu_x = (C_e + C_m)u_x \quad (22-35)$$

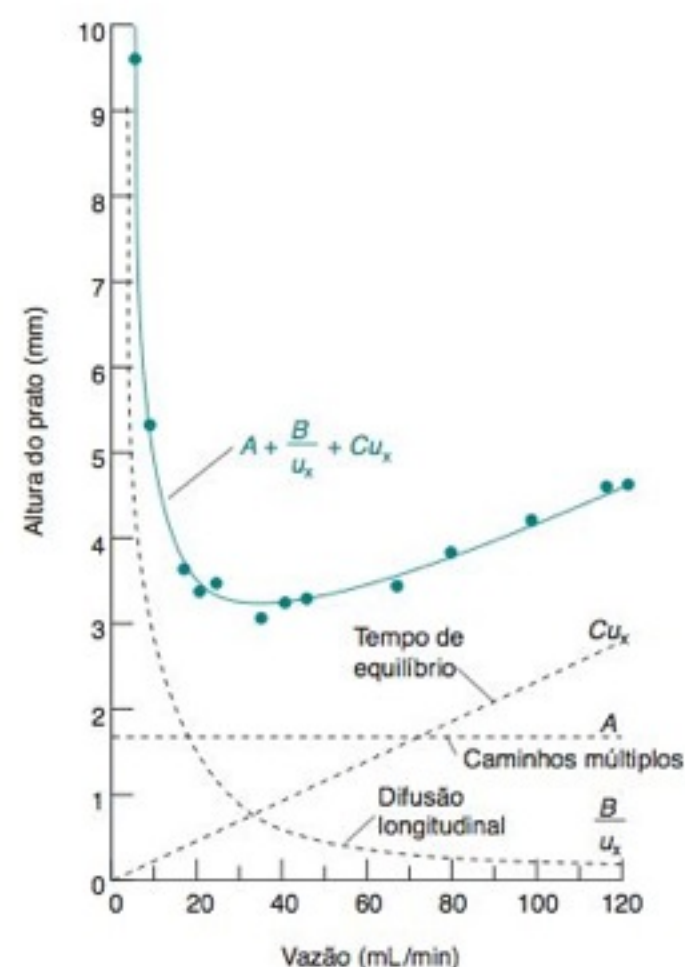


FIGURA 22-16 Aplicação da equação de van Deemter à cromatografia a gás: $A = 1,65$ mm, $B = 25,8$ mm · mL/min e $C = 0,0236$ mm · min/mL. [Os pontos experimentais são dados obtidos de H. W. Moody, "The Evaluation of the Parameters in the van Deemter Equation", *J. Chem. Ed.* **1982**, 59, 290.]

Colunas empacotadas: $A, B, C \neq 0$

Colunas capilares: $A = 0$

Eletroforese capilar: $A = C = 0$

Como a difusão longitudinal em um gás é muito mais rápida do que a difusão em um líquido, a vazão ótima na cromatografia a gás é maior do que na cromatografia líquida.



FIGURA 22-17 A difusão longitudinal dá origem ao termo B/u_x na equação de van Deemter. O soluto se difunde continuamente a partir do centro da região onde se encontra concentrado. Quanto maior a vazão, menor o tempo que o soluto leva para percorrer a coluna e menor a ocorrência da difusão longitudinal.

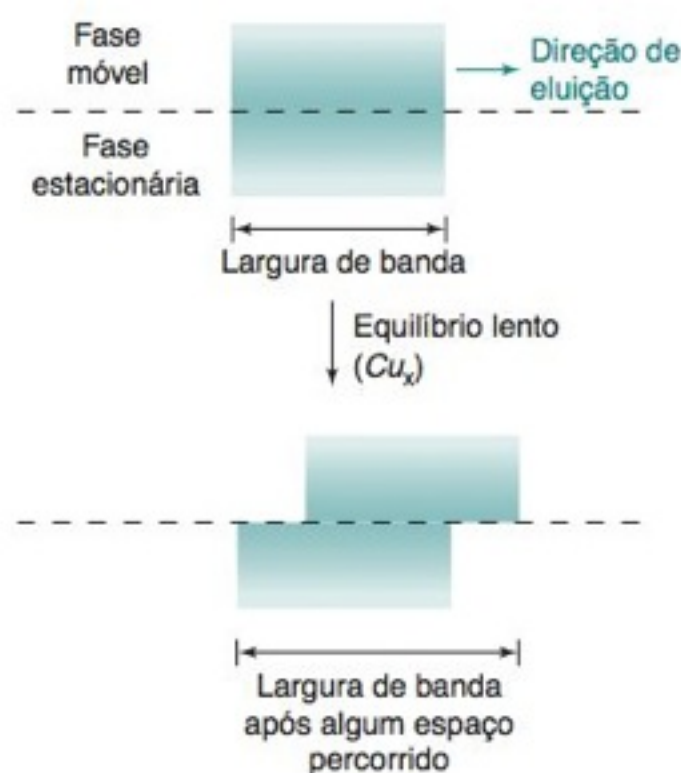


FIGURA 22-18 O tempo finito necessário para o soluto alcançar o equilíbrio entre as fases móvel e estacionária dá origem ao termo Cu_x na equação de van Deemter. Quanto mais lenta for a vazão linear, mais rápido é atingido o equilíbrio e menor o alargamento da região.

O termo A era chamado antigamente de *termo de difusão turbulenta*.

Comparadas com as colunas empacotadas, as colunas capilares fornecem

- maior resolução
- menores tempos de análise
- maior sensibilidade
- menor capacidade de amostra

em que C_e descreve a velocidade de transferência de massa através da fase estacionária e C_m descreve a transferência de massa através da fase móvel. Equações específicas para C_e e C_m dependem do tipo de cromatografia.

Para a cromatografia a gás em uma coluna capilar, os termos são

Transferência de massa na fase estacionária:

$$C_e = \frac{2k}{3(k+1)^2} \frac{d^2}{D_e} \quad (22-35a)$$

Transferência de massa na fase móvel:

$$C_m = \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(k+1)^2} \frac{r^2}{D_m} \quad (22-35b)$$

onde k é o fator de retenção, d é a espessura da fase estacionária, D_e é o coeficiente de difusão do soluto na fase estacionária, r é o raio da coluna e D_m é o coeficiente de difusão do soluto na fase móvel. A diminuição da espessura da fase estacionária, d , reduz a altura do prato e aumenta a eficiência, pois o soluto pode se difundir mais rapidamente a partir de profundidades mais distantes da fase estacionária para dentro da fase móvel. A diminuição do raio da coluna, r , reduz a altura do prato, diminuindo a distância através da qual o soluto deve se difundir para atingir a fase estacionária.

A altura do prato decorrente da transferência de massa também diminui com aumento da temperatura, que aumenta o coeficiente de difusão do soluto na fase estacionária. Na Figura 22-19, a elevação da temperatura permite que a vazão linear seja aumentada de 5 vezes, enquanto a resolução se mantém aceitável. A resolução se mantém devido ao aumento da velocidade de transferência de massa entre as fases em temperatura elevada. Muitas fases estacionárias comuns à base de sílica para cromatografia líquida não são estáveis em temperaturas elevadas. Material à base de zircônia (ZrO_2) é usado na Figura 22-19 porque é estável.

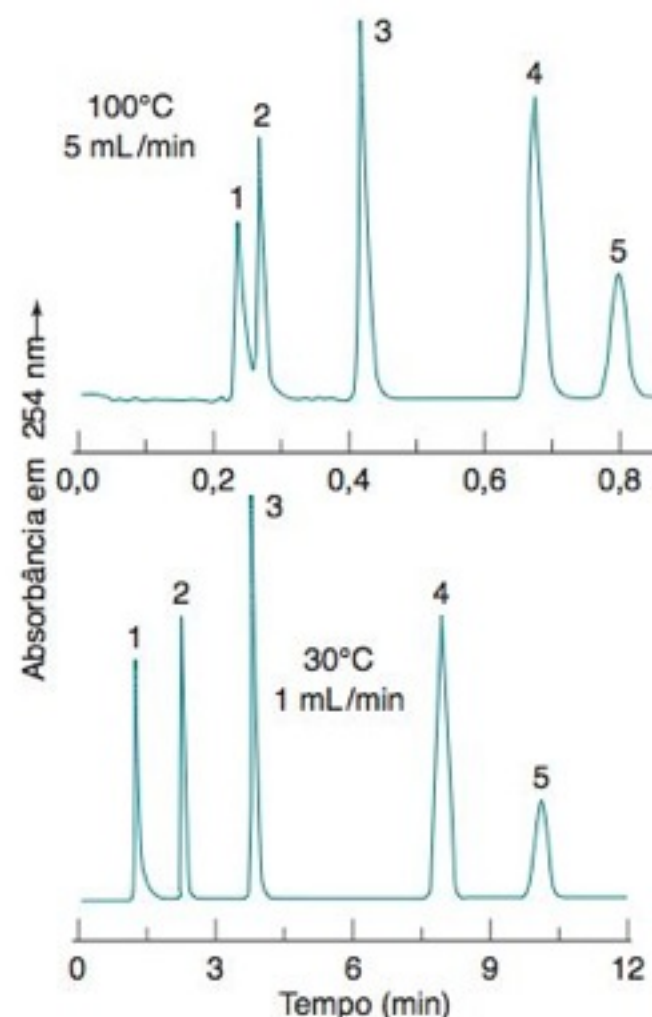
Caminhos de Fluxo Múltiplos

O termo A na equação de van Deemter (Equação 22-33) surge a partir de múltiplos efeitos para os quais a explicação teórica é obscura. A Figura 22-20 é uma explicação pictórica para um desses efeitos. Como alguns caminhos de fluxo são mais compridos que outros, as moléculas que entram ao mesmo tempo na coluna à esquerda são eluídas em tempos diferentes à direita. Para simplificar, expressa-se os vários efeitos diferentes pela constante A na Equação 22-33.

Vantagens das Colunas Capilares

Na cromatografia a gás, podemos escolher entre as colunas capilares ou as colunas empacotadas. Para tempos de análises semelhantes, as colunas capilares fornecem maior resolução e maior sensibilidade para pequenas quantidades de analito. As colunas capilares têm uma pequena capacidade de amostra, de modo que não são apropriadas para separações preparativas.

FIGURA 22-19 Cromatografia líquida mostrando a diminuição no tempo de análise quando a temperatura aumenta de 30° para 100°C. 1, uracila; 2, *p*-nitroanilina; 3, benzoato de metila; 4, fenetol; 5, tolueno. A coluna com 4,6 mm de diâmetro \times 100 cm de comprimento, empacotada com zircônia (ZrO_2) de diâmetro de 4,5 μ m e recoberta com 2,1% em massa de poli(butadieno), foi eluída com acetonitrila a 20% em volume em água. [De J. Li, Y. Hu e P. W. Carr, "Fast Separations at Elevated Temperatures on Polybutadiene-Coated Zirconia Reversed-Phase Material", *Anal. Chem.* **1997**, 69, 3884.] Para uma fase estacionária à base de sílica, a temperatura normalmente é mantida abaixo de 60°C para evitar a hidrólise da sílica.



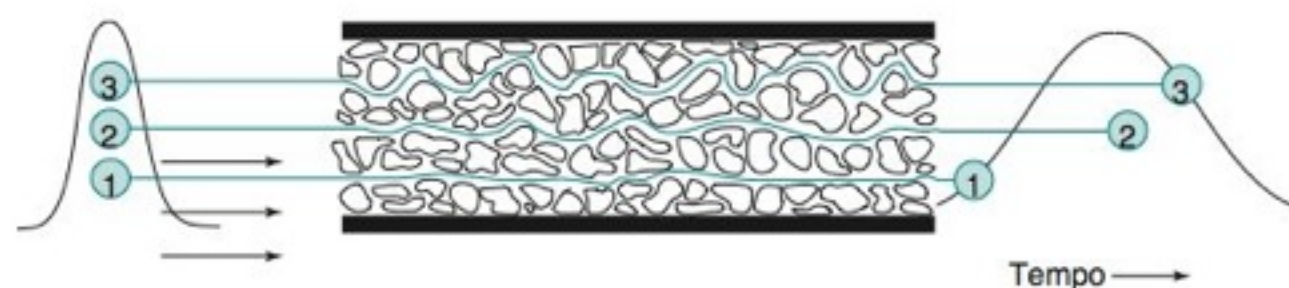


FIGURA 22-20 Alargamento de banda proveniente da existência de caminhos de fluxo múltiplos. Quanto menores forem as partículas da fase estacionária, menos sério é esse tipo de problema. Esse processo não ocorre em uma coluna capilar. [Adaptado de H. M. McNair e E. J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography* (Palo Alto, CA: Varian Instrument Division, 1968).]

Em uma coluna empacotada, as partículas resistem ao fluxo da fase móvel e, por isso, a vazão linear não pode ser muito rápida. Para um mesmo comprimento de coluna e uma mesma pressão aplicada, a vazão linear em uma coluna capilar é muito maior do que em uma coluna empacotada. Portanto, para uma mesma pressão e vazão linear, a coluna capilar pode ser 100 vezes mais comprida do que a coluna empacotada. Se a altura do prato for a mesma, a coluna mais comprida fornece 100 vezes mais pratos teóricos, fazendo com que a resolução aumente em $\sqrt{100} = 10$ vezes.

A altura do prato é reduzida em uma coluna capilar, pois o alargamento de banda devido aos caminhos de fluxo múltiplos não ocorre (Figura 22-20). Na curva de van Deemter, para a coluna empacotada na Figura 22-16, o termo A responde pela metade da altura do prato na vazão volumétrica mais eficiente (H mínimo), próxima de 30 mL/min. Se o termo A fosse eliminado, o número de pratos na coluna duplicaria. Para obtermos, em uma coluna capilar, um alto rendimento, o raio da coluna tem que ser pequeno e a fase estacionária tem que ser a mais fina possível para assegurar uma troca rápida do soluto entre as fases móvel e estacionária.

A Tabela 22-3 compara o desempenho, na cromatografia a gás, das colunas empacotada e capilar com uma mesma fase estacionária. Para tempos de análise semelhantes, a coluna capilar apresenta uma resolução sete vezes melhor (10,6 contra 1,5) do que a coluna empacotada. Por outro lado, a velocidade pode ser compensada pela resolução. Se a coluna capilar fosse reduzida para um comprimento de 5 m, os mesmos solutos poderiam ser separados com uma resolução de 1,5, mas o tempo seria reduzido de 38,5 para 0,83 minuto.

Um Toque de Realidade: Formas Assimétricas de Banda

Temos uma forma de banda gaussiana quando o coeficiente de partição, $K (= c_e/c_m)$, é independente da concentração do soluto na coluna. Em colunas reais, o valor de K muda com o aumento da concentração do soluto, e as formas das bandas são oblíquas.¹⁶ Um gráfico de c_e contra c_m (em uma certa temperatura) é chamado de *isoterma*. Na Figura 22-21, vemos três isotermas, que se observam comumente, e as formas de banda a elas associadas. A isoterma do centro é a ideal, é aquela que corresponde a um pico simétrico.

A isoterma superior na Figura 22-21 surge a partir de uma coluna *sobrecarregada*, na qual foi aplicado muito soluto. À medida que a concentração do soluto aumenta, ele se torna mais e mais solúvel na fase estacionária. Há tanto soluto na fase estacionária, que esta começa a se assemelhar ao próprio soluto. (Uma regra bastante conhecida na química nos diz que “semelhante dissolve semelhante”.) O início de um pico sobrecarregado de-

Para uma dada pressão, a vazão é proporcional à área da seção transversal da coluna e inversamente proporcional ao comprimento da coluna:

$$u_x \propto \frac{\text{área}}{\text{comprimento}}$$

Comparada com as colunas empacotadas, as colunas capilares permitem

- uma vazão linear maior e/ou uma coluna mais comprida
- uma altura de prato menor, o que significa uma resolução maior

c_e = concentração do soluto na fase estacionária
 c_m = concentração do soluto na fase móvel

TABELA 22-3 Comparação do desempenho entre as colunas empacotada e capilar com revestimento na parede interna^a

Propriedade	Empacotada	Capilar
Comprimento da coluna, L	2,4 m	100 m
Velocidade linear do gás	8 cm/s	16 cm/s
Altura do prato para o oleato de metila	0,73 mm	0,34 mm
Fator de retenção, k , para o oleato de metila	58,6	2,7
Número de pratos teóricos, N	3 290	294 000
Resolução do estearato de metila e do oleato de metila	1,5	10,6
Tempo de retenção do oleato de metila	29,8 min	38,5 min

a. O estearato de metila ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{CH}_3$) e o oleato de metila ($\text{cis-CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$) foram separados em colunas com fase estacionária de poli(succinato de dietileno glicol), a 180°C .

FONTE: L. S. Ettre. *Introduction to Open Tubular Columns* (Norwalk, CT: Perkin-Elmer Corp., 1979), p. 26.

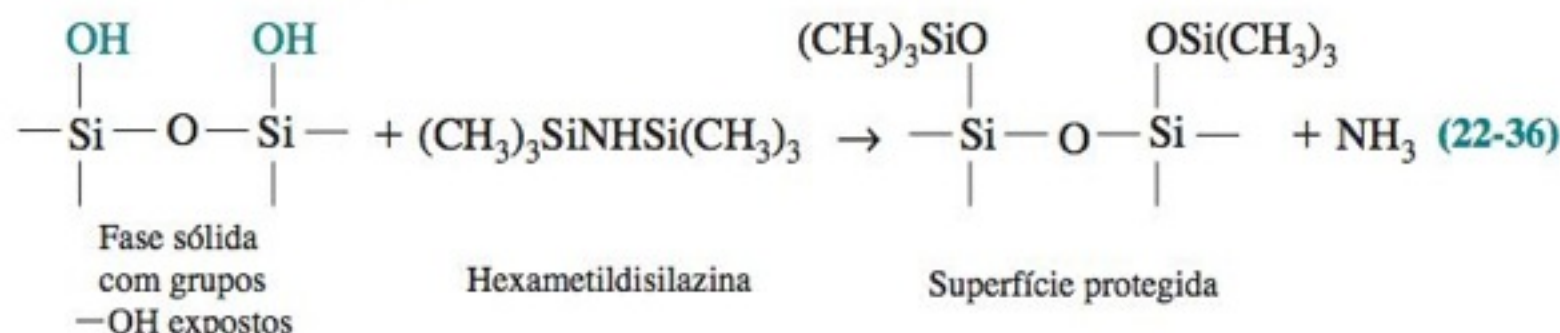
A sobrecarga produz um aumento gradual e uma queda abrupta no pico cromatográfico.

Uma cauda longa ocorre quando alguns sítios retêm o soluto mais fortemente do que outros sítios.

monstra um aumento gradual de concentração. Quando a concentração aumenta, a banda torna-se sobrecarregada. O soluto é tão solúvel na região sobrecarregada, que pouco soluto fica disponível para definir a parte de trás do pico. A banda emerge gradualmente a partir da coluna, mas termina repentinamente.

A isoterma inferior na Figura 22-21 surge quando pequenas quantidades de soluto são retidas mais fortemente que quantidades maiores. Esse comportamento leva a uma longa “cauda” proveniente da diminuição gradual da concentração após o pico.

Sítios em que o soluto se liga fortemente levam ao aparecimento de cauda. Grupos hidroxila na superfície de colunas de sílica e em partículas da fase estacionária formam ligações hidrogênio com solutos polares, o que conduz a uma intensa formação de cauda. A técnica de **silanização** reduz a formação de cauda por meio do bloqueio dos grupos hidroxila com grupos apolares trimetilsilil:



Colunas de vidro e de sílica, usadas em cromatografia líquida e a gás, também podem ser silanizadas de modo a minimizar a interação do soluto com os sítios ativos existentes nas paredes.

BOXE 22-2 Descrição Microscópica da Cromatografia

Uma teoria *estocástica* fornece um modelo simples para descrever a cromatografia.¹⁷ O termo “estocástico” implica na presença de uma variável aleatória. O modelo supõe que, na medida em que uma molécula atravessa uma coluna, ela permanece um tempo médio τ_m na fase móvel entre eventos de adsorção. O tempo entre a dessorção e a próxima adsorção é aleatório, mas o tempo médio é τ_m . O tempo médio que a molécula permanece adsorvida com a fase estacionária entre uma adsorção e uma dessorção é τ_s . Enquanto a molécula estiver adsorvida na fase estacionária, ela não se move. Quando a molécula está na fase móvel, ela caminha com a velocidade u_x dessa fase móvel. A probabilidade de que uma adsorção ou dessorção ocorra em um dado tempo segue a distribuição de Poisson, que foi descrita sucintamente no Problema 18-23.

Admitimos que todas as moléculas gastam o tempo total t_m na fase móvel. Trata-se do tempo de retenção do soluto não retido. Os resultados importantes do modelo estocástico são:

- Uma molécula de soluto é adsorvida e dessorvida em média n vezes à medida que ela passa pela coluna, onde $n = t_m / \tau_m$.
- O tempo de retenção ajustado para um soluto é

$$t'_r = n\tau_s \quad (\text{A})$$

Este é o tempo médio em que o soluto permanece ligado à fase estacionária durante seu trânsito através da coluna.

- A largura de um pico (desvio-padrão) devido aos efeitos da fase estacionária é

$$\sigma = \tau_s \sqrt{2n} \quad (\text{B})$$

Consideremos o cromatograma ideal mostrado na figura a seguir, com um composto não retido e duas substâncias retidas, A e B. Os parâmetros cromatográficos são característicos de uma separação por cromatografia líquida de alta eficiência em uma coluna empacotada com 15 cm de comprimento \times 0,39 mm de diâmetro preenchida com partículas esféricas de C_{18} -sílica de 5 μm de diâmetro (Seção 24-1). Com uma vazão volumétrica de 1,0 mL/min, a velocidade linear é $u_x = 2,4$ mm/s. A partir das larguras

medidas a meia altura dos picos ($w_{1/2}$), o desvio-padrão (σ) de um pico gaussiano é calculado a partir da expressão $w_{1/2} = 2,35\sigma$ (Figura 22-9). O número de pratos para os componentes A e B, calculados por meio da Equação 22-28, é $N = (t_r/\sigma)^2 = 1,00 \times 10^4$.

O modelo estocástico se aplica a processos envolvendo a fase estacionária. Para analisar um cromatograma, precisamos subtrair as contribuições para o alargamento do pico devidos à dispersão na fase móvel e aos efeitos fora da coluna, como a largura de injeção finita e o volume finito do detector. Esses efeitos respondem pela largura do pico do composto não retido. Para subtrair os efeitos indesejados, escrevemos

$$\sigma_{\text{observada}}^2 = \sigma_{\text{fase estacionária}}^2 + \sigma_{\text{pico não retido}}^2$$

$$\sigma_{\text{fase estacionária}}^2 = \sigma_{\text{observada}}^2 - \sigma_{\text{pico não retido}}^2$$

Para o componente A, $\sigma_{\text{fase estacionária}}^2 = \sigma_{\text{observada}}^2 - \sigma_{\text{pico não retido}}^2 = (3,6 \text{ s})^2 - (1,5 \text{ s})^2 \Rightarrow \sigma_{\text{fase estacionária}} = 3,27 \text{ s}$. Para o componente B, encontramos $\sigma_{\text{fase estacionária}} = 5,81 \text{ s}$. O tempo de retenção ajustado para o componente A é $t'_r = t_r - t_m = 360 - 60 = 300 \text{ s}$. Para o componente B, $t'_r = 600 - 60 = 540 \text{ s}$.

Agora usamos t'_r e σ ($= \sigma_{\text{fase estacionária}}$) para cada componente a fim de obter parâmetros com significado físico. Combinando as Eqs. A e B, encontramos

$$n = 2 \left(\frac{t'_r}{\sigma} \right)^2 \quad \tau_s = \frac{\sigma^2}{2t'_r}$$

e nós já sabíamos que $\tau_m = t_m/n$. A partir dos parâmetros na ilustração, calculamos os resultados mostrados na tabela a seguir.

	Componente A	Componente B
n	16 800	17 300
τ_s	17,8 ms	31,2 ms
τ_m	3,6 ms	3,5 ms
Distância entre adsorções ($= u_x \tau_m$)	8,6 μm	8,4 μm

Agora que exploramos diversos conceitos, é interessante ler o texto sobre um modelo microscópico de cromatografia no Boxe 22-2.

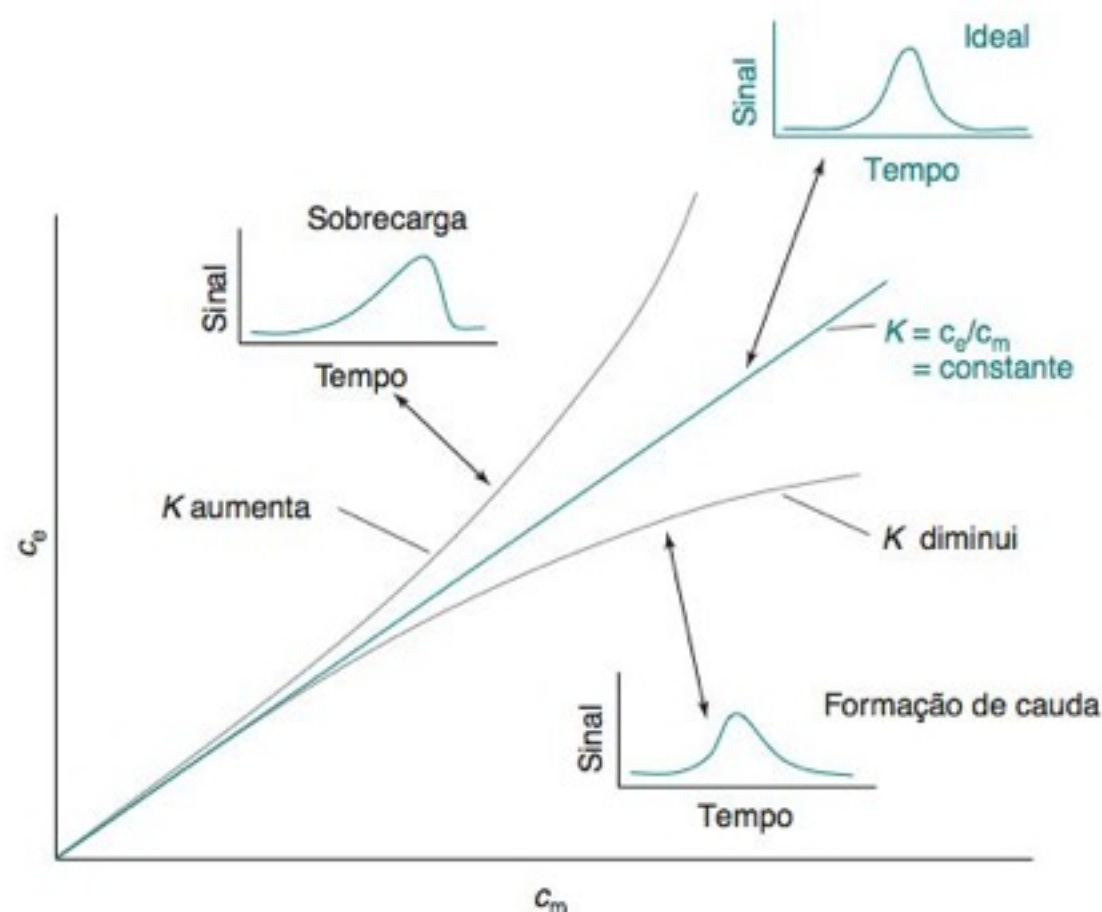


FIGURA 22-21 Isotermas normalmente observadas e as correspondentes formas de bandas cromatográficas resultantes.

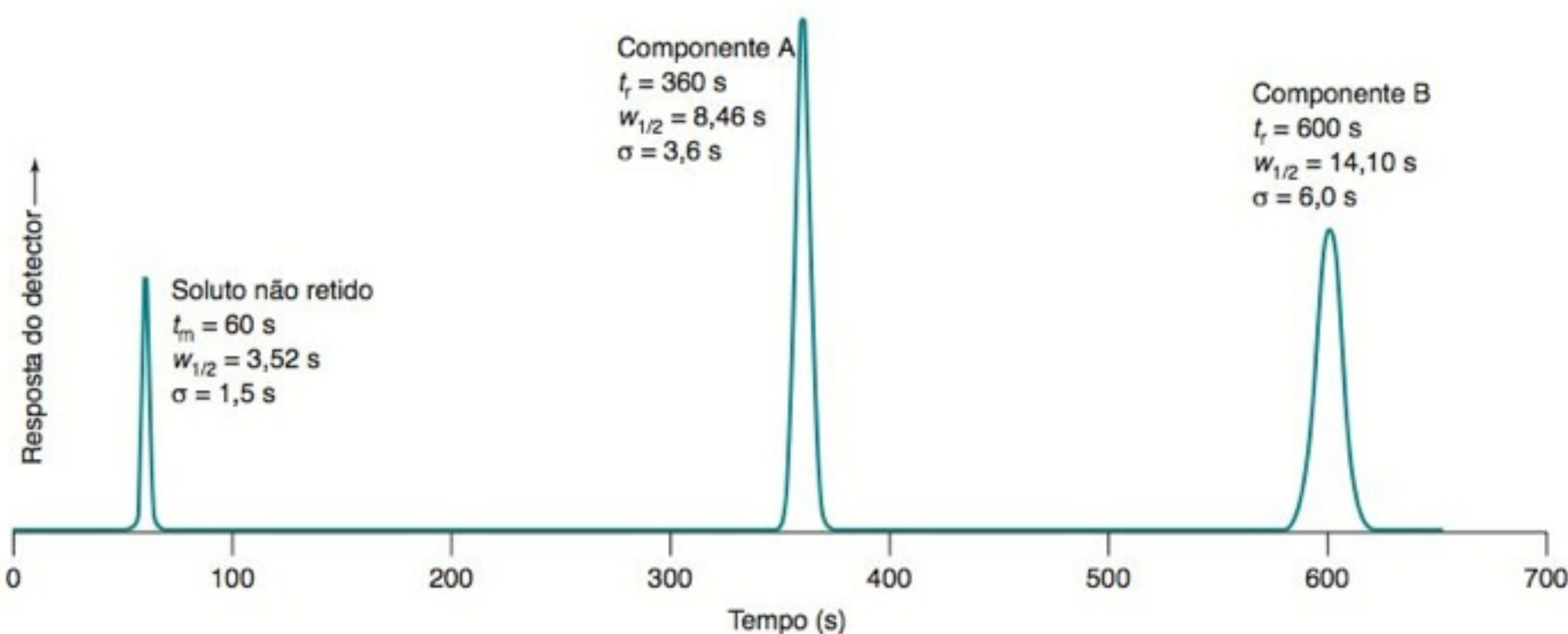
Observamos que ambos os componentes gastam quase que o mesmo tempo ($\sim 3,5$ ms) na fase móvel entre os eventos de adsorção. O componente A permanece uma média de 17,8 ms ligado à fase estacionária cada vez que é adsorvido, e o componente B, 31,2 ms. Esta diferença em τ_s é a razão pela qual A e B são separados um do outro.

Durante seu trânsito pela coluna, cada substância é adsorvida cerca de $n \approx 17\,000$ vezes. A distância percorrida entre as adsorções é $\sim 8,6\ \mu\text{m}$. O cromatograma foi simulado para uma coluna com $N = 10\,000$ pratos teóricos. A altura do prato é $15\text{ cm}/(10\,000\text{ pratos}) = 15\ \mu\text{m}$. Na Seção 22-4, afirmamos que a altura do prato é aproximadamente o comprimento da coluna necessário para o equilíbrio do soluto entre as fases móvel e estacionária. A partir da teoria estocástica neste exemplo, encontramos que existem aproximadamente dois equilíbrios com a fase estacionária em cada comprimento correspondente à altura do prato.

O tempo necessário para que um soluto passe por uma dada partícula da fase estacionária, cujo diâmetro é $d = 5\ \mu\text{m}$, é $t =$

$(5\ \mu\text{m})/(2,4\text{ mm/s}) = 2,1\text{ ms}$. A teoria estocástica prediz que a fração de tempo que a molécula na fase móvel percorre *menos do que* a distância d é $1 - e^{-t/\tau_m} = 1 - e^{-(2,1\text{ ms})/(3,5\text{ ms})} = 0,55$. Isto significa que, em aproximadamente metade do tempo, uma molécula do soluto não chega até a próxima partícula da fase estacionária antes de ser adsorvida novamente pela mesma partícula em que acabou de se desorver. Se nós usamos partículas esféricas alinhadas na fase estacionária, serão necessárias 30 000 dessas partículas para preencher os 15 cm de comprimento da coluna. Cada molécula de soluto se liga $\sim 17\,000$ vezes durante o trânsito pela coluna, e metade dessas etapas de ligação são com a mesma partícula de onde acabou de se desorver.

Este modelo simples fornece uma visão microscópica dos eventos que ocorrem na cromatografia. O modelo omite alguns fenômenos que ocorrem em coluna reais. Por exemplo, em uma fase estacionária porosa, a fase móvel pode ficar estagnada dentro dos poros. Quando uma molécula entra em um desses poros, ela vai adsorver e desorver muitas vezes na mesma partícula antes de sair do poro.



Separação idealizada por cromatografia líquida de três componentes.

Termos Importantes

altura do prato	cromatografia de filtração de gel	eluato	retenção relativa
coeficiente de difusão	cromatografia de partição	eluente	silanização
coeficiente de distribuição	cromatografia de permeação de gel	eluição	tempo de retenção
coeficiente de partição	cromatografia de troca iônica	equação de van Deemter	tempo de retenção ajustado
coluna capilar	cromatograma	extração	vazão linear
coluna empacotada	difusão	fase estacionária	vazão volumétrica
cromatografia de adsorção	difusão longitudinal	fase móvel	volume de retenção
cromatografia de afinidade		fator de retenção	
cromatografia de exclusão molecular		miscível	
		resolução	

Resumo

Um soluto pode ser extraído de uma fase para uma outra em que ele é mais solúvel. A razão entre as concentrações do soluto em cada uma das fases em equilíbrio é chamada de coeficiente de partição. Se existir mais de uma forma do soluto, usamos um coeficiente de distribuição em vez de um coeficiente de partição. Obtemos as equações que relacionam a fração de soluto extraído com o coeficiente de partição ou de distribuição, com os volumes e com o pH. Várias extrações com volumes pequenos de solvente são mais eficientes que poucas extrações com volumes maiores. Um agente quelante, solúvel apenas em solventes orgânicos, pode extrair íons metálicos de soluções aquosas, sendo a sua seletividade controlada por meio do ajuste de pH. Éteres de coroa e sais contendo um íon hidrofóbico atuam como agentes de transferência de fase para trazer um íon hidrofílico de uma fase aquosa para dentro de uma fase orgânica.

Na cromatografia de adsorção e de partição, ocorre um equilíbrio contínuo entre as fases estacionária e móvel. O eluente entra na coluna e o eluato sai da coluna. As colunas podem ser empacotadas com a fase estacionária ou podem ser capilares, com a fase estacionária ligada à parede interna da coluna. Na cromatografia de troca iônica, o soluto é atraído para a fase estacionária por forças coulombianas. Na cromatografia de exclusão molecular, a fração de volume da fase estacionária disponível para o soluto diminui com o aumento do tamanho das moléculas do soluto. A cromatografia de afinidade se baseia nas interações específicas não covalentes entre a fase estacionária e um determinado soluto presente em uma mistura complexa.

A retenção relativa de dois componentes é a razão entre os seus tempos de retenção ajustados. O fator de retenção para um único componente é o tempo de retenção ajustado dividido pelo tempo de eluição para o solvente. O fator de retenção dá a razão entre o tempo de permanência do soluto na fase estacionária e o tempo de permanência na fase móvel. Ao aumentarmos a escala de uma cromatografia, de pequenas para grandes quantidades de material processado, a área transversal da coluna deve ser au-

mentada na mesma proporção da quantidade de solutos. O comprimento da coluna e a vazão linear são mantidos constantes.

A altura do prato ($H = \sigma^2/x$) está relacionada com a largura de uma banda que emerge da coluna. Quanto menor for a altura do prato, mais fina será a banda. O número de pratos para um pico gaussiano é $N = 5,55 t_r^2/w^2$. A altura do prato é, aproximadamente, o comprimento da coluna necessário para que o soluto atinja um equilíbrio entre as fases móvel e estacionária. A resolução de picos vizinhos é a diferença no tempo de retenção dividida pela largura média (medida na linha base, $w = 4\sigma$). A resolução é proporcional a \sqrt{N} e também aumenta com a retenção relativa não ajustada, γ , que é a razão das velocidades lineares dos dois componentes. Dobrando-se o comprimento de uma coluna, aumenta-se a resolução de $\sqrt{2}$.

O desvio-padrão de uma banda de difusão de um soluto é $\sigma = \sqrt{2Dt}$, onde D é o coeficiente de difusão e t é o tempo. A equação de van Deemter descreve o alargamento de banda em uma coluna cromatográfica: $H \approx A + B/u_x + Cu_x$, onde H é a altura do prato, u_x é a vazão linear e A , B e C são constantes. O primeiro termo representa os caminhos de fluxo irregulares, o segundo, a difusão longitudinal, e o terceiro, a velocidade finita de transferência do soluto entre as fases móvel e estacionária. O valor ótimo da vazão, que minimiza a altura do prato, é maior na cromatografia a gás que na cromatografia líquida. O número de pratos e a vazão ótima aumentam com a diminuição do tamanho das partículas da fase estacionária. Na cromatografia a gás, as colunas capilares podem proporcionar uma resolução maior ou análises em menos tempo que as colunas empacotadas. As bandas sofrem alargamento durante a injeção e a detecção, bem como durante a passagem pela coluna. A variância observada para uma determinada banda é a soma das variâncias de todos os mecanismos de alargamento. Os efeitos de sobrecarga e de formação de cauda podem ser corrigidos usando-se amostras menores e mascarando-se os sítios de adsorção fortes, presentes na fase estacionária.

Exercícios

22-A. Considere um experimento de cromatografia em que dois componentes, com fatores de capacidade $k_1 = 4,00$ e $k_2 = 5,00$, são injetados em uma coluna com $N = 1,00 \times 10^3$ pratos teóricos. O tempo de retenção do componente menos retido é $t_{r1} = 10,0$ minutos.

(a) Calcule t_m e t_{r2} . Determine os valores de $w_{1/2}$ (largura à meia altura) e w (largura na base) para cada um dos picos.

(b) Usando papel milimetrado, esboce um cromatograma semelhante ao da Figura 22-7, supondo que os dois picos têm a mesma amplitude (altura). Desenhe cuidadosamente as regiões correspondentes à meia largura dos picos.

(c) Calcule a resolução entre os dois picos e compare esse valor com os que foram representados na Figura 22-10.

22-B. Um soluto, com um coeficiente de partição de 4,0, é extraído a partir de 10 mL da fase 1 para a fase 2.

(a) Que volume da fase 2 é necessário para extrair 99% do soluto em uma única extração?

(b) Qual é o volume total do solvente 2, que é necessário para remover 99% do soluto em três extrações com volumes iguais?

22-C. (a) Determine na Figura 22-7 os fatores de retenção para o octano e para o nonano.

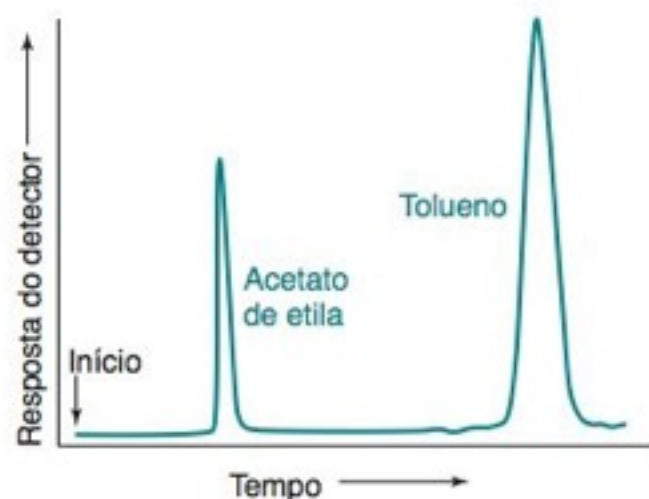
(b) Determine a razão

$$\frac{\text{Tempo de permanência do octano na fase estacionária}}{\text{Tempo total de permanência do octano na coluna}}$$

(c) Determine a retenção relativa do octano e do nonano.

(d) Se o volume da fase estacionária for igual à metade do volume da fase móvel, determine o valor do coeficiente de partição do octano.

22-D. Um cromatograma de uma mistura de tolueno e acetato de etila, obtida a partir de cromatografia a gás, é mostrado a seguir.

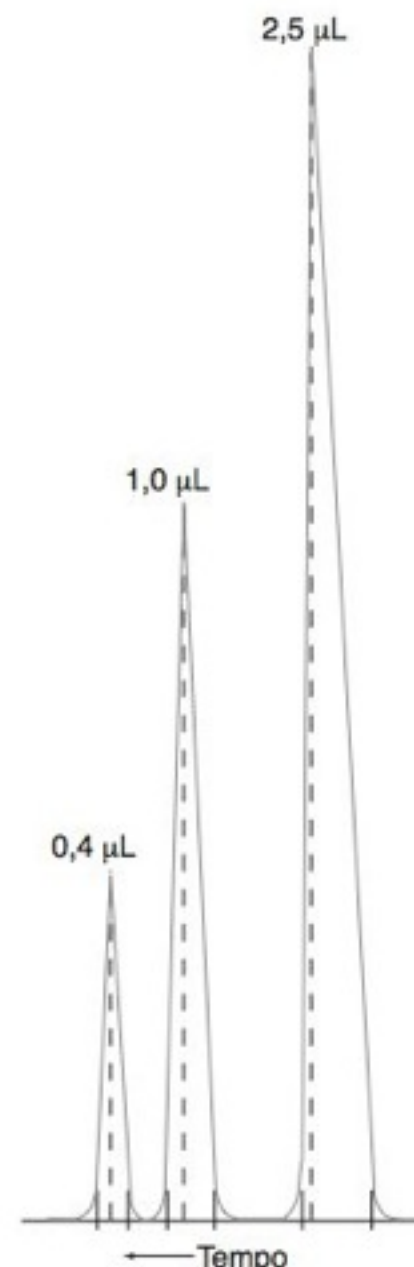


(a) Use a largura de cada pico (medida na base) para calcular o número de pratos teóricos na coluna. Estime todos os comprimentos com uma exatidão de 0,1 mm.

(b) Usando a largura do pico do tolueno na sua base, calcule a largura esperada à meia altura. Compare os valores medidos com os valores calculados. Quando a espessura do traço da caneta é significativa em relação ao comprimento que está sendo medido, é importante levarmos em conta a espessura do traço. Você pode medir, a partir da aresta de um dos traços até a aresta correspondente do outro traço, conforme é visto na figura a seguir.



22-E. Os três cromatogramas mostrados na figura a seguir foram obtidos com a injeção de 2,5, 1,0 e 0,4 μL de acetato de etila em uma mesma coluna sob as mesmas condições. Explique por que os picos se tornam cada vez menos simétricos à medida que a quantidade de amostra aumenta.



22-F. A retenção relativa de dois compostos, usando-se cromatografia a gás, é 1,068 para uma coluna com uma altura de prato de 0,520 mm. O fator de retenção do composto 1 é 5,16.

(a) Determine a retenção relativa não ajustada (γ) para os dois compostos.

(b) Qual o comprimento da coluna que irá separar os compostos com uma resolução de 1,00?

(c) O tempo de retenção do ar (t_m) é de 2,00 minutos. Se o número de pratos é o mesmo para ambos os compostos, determine t_r e $w_{1/2}$ para cada pico.

(d) Se a razão da fase estacionária para a fase móvel é 0,30, determine o coeficiente de partição para o componente 1.

Problemas

Extração por Solvente

22-1. Se você está extraindo uma substância da água para o éter, é mais eficaz fazer uma única extração com 300 mL de éter ou três extrações de 100 mL cada uma?

22-2. Se você deseja extrair ácido acético de uma solução aquosa para o n-hexano, é mais eficaz ajustar a fase aquosa para pH 3 ou pH 8?

22-3. (a) Por que é difícil extrair o complexo de EDTA com alumínio para um solvente orgânico, mas é fácil extrair o complexo com 8-hidroxiquinoleína?

(b) Se for necessário transferir o complexo de EDTA para o solvente orgânico, deve-se adicionar um agente de transferência de fase com um cátion hidrofóbico ou um ânion hidrofóbico?

22-4. Por que a extração de um íon metálico para um solvente orgânico com 8-hidroxiquinoleína é mais completa em pH alto?

22-5. O coeficiente de distribuição para a extração de um complexo metálico de um meio aquoso para solventes orgânicos é $D = [\text{metal total}]_{\text{org}} / [\text{metal total}]_{\text{aq}}$. Dê as razões físicas para explicar por que aparecem β e K_a no numerador da Equação 22-13, e K_L e $[\text{H}^+]_{\text{aq}}$ aparecem no denominador.

22-6. Dê uma interpretação física para as Equações 22-6 e 22-7 em termos das equações de composição fracionária para um ácido monoprotico; assunto discutido na Seção 9-5.

22-7. O soluto S na Equação 22-1 tem um coeficiente de partição de 4,0 entre a água (fase 1) e o clorofórmio (fase 2).

(a) Calcule a concentração de S no clorofórmio se $[\text{S(aq)}]$ é igual a 0,020 M.

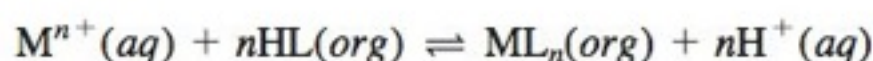
(b) Se o volume de água é igual a 80,0 mL e o volume de clorofórmio é de 10,0 mL, determine a razão (mols de S em clorofórmio)/(mols de S na água).

22-8. O soluto do Problema 22-7 está dissolvido inicialmente em 80,0 mL de água. Ele é extraído seis vezes com porções de 10,0 mL de clorofórmio. Determine qual a fração de soluto que resta na fase aquosa.

22-9. A base fraca B ($K_b = 1,0 \times 10^{-5}$) está em equilíbrio entre a água (fase 1) e o benzeno (fase 2).

- Defina o coeficiente de distribuição, D , para esse sistema.
- Explique a diferença entre D e K , o coeficiente de partição.
- Calcule o valor de D em pH 8,00 se $K = 50,0$.
- D será maior ou menor em pH 10 do que em pH 8? Justifique a sua resposta.

22-10. Considere a extração de M^{n+} a partir de uma solução aquosa para uma solução orgânica pela reação com o ligante protonado, HL:



$$K_{\text{extração}} = \frac{[ML_n]_{\text{org}}[H^+]_{\text{aq}}^n}{[M^{n+}]_{\text{aq}}[HL]_{\text{org}}^n}$$

Reescreva a Equação 22-13 em termos de $K_{\text{extração}}$ e expresse $K_{\text{extração}}$ em termos das constantes na Equação 22-13. Explique, fisicamente, qual a influência do valor de cada constante no aumento ou diminuição de $K_{\text{extração}}$.

22-11. O ácido butanoico tem um coeficiente de partição de 3,0 (favorável ao benzeno) quando se distribui entre a água e o benzeno. Determine a concentração formal do ácido butanoico em cada fase quando 100 mL de uma solução aquosa 0,10 M de ácido butanoico são extraídos com 25 mL de benzeno (a) em pH 4,00 e (b) em pH 10,00.

22-12. Para um valor conhecido de $[HL]_{\text{org}}$ na Equação 22-13, em que faixa de pH (quantas unidades de pH) o valor de D mudará de 0,01 para 100, se $n = 2$?


22-13. Para a extração de Cu^{2+} pela ditizona em CCl_4 , $K_L = 1,1 \times 10^4$, $K_M = 7 \times 10^4$, $K_A = 3 \times 10^{-5}$, $\beta = 5 \times 10^{18}$ e $n = 2$.


(a) Calcule o coeficiente de distribuição para a extração de Cu^{2+} 0,1 μM em CCl_4 por ditizona 0,1 mM em pH 1,0 e em pH 4,0.

(b) Se 100 mL de Cu^{2+} 0,1 μM aquoso são extraídos, uma única vez, com 10 mL de ditizona 0,1 mM em pH 1,0, qual a quantidade de Cu^{2+} que permanece na fase aquosa?

22-14. Considere a extração de 100,0 mL de $M^{2+}(aq)$ por 2,0 mL de ditizona 1×10^{-5} M em $CHCl_3$, onde $K_L = 1,1 \times 10^4$, $K_M = 7 \times 10^4$, $K_A = 3 \times 10^{-5}$, $\beta = 5 \times 10^{18}$ e $n = 2$.

(a) Obtenha uma expressão para a fração de íon metálico extraído para a fase orgânica em termos do coeficiente de distribuição e dos volumes das duas fases.

(b)  Prepare um gráfico da porcentagem de íon metálico que é extraído na faixa de pH de 0 a 5.

22.15.  O limite teórico para a extração de um soluto S da fase 1 (volume V_1) para fase 2 (volume V_2) é obtido dividindo-se V_2 em um número infinito de partes infinitesimalmente pequenas e realizando um número infinito de extrações. Com um coeficiente de partição $K = [S]_2/[S]_1$, a fração limite de soluto que resta na fase 1 é $q_{\text{limite}} = e^{-(V_2/V_1)K}$. Dado que $V_1 = V_2 = 50$ mL e que $K = 2$. Dado ainda que o volume V_2 está dividido em n porções iguais para se realizarem n extrações, determine a fração de S extraída para a fase 2 para $n = 1, 2, 10$ extrações. Quantas porções são necessárias para se atingir 95% do limite teórico?

A Cromatografia sob o Ponto de Vista de um Bombeiro Hidráulico

22-16. Associe os termos da primeira lista com as características descritas na segunda lista.

- cromatografia de adsorção
- cromatografia de partição
- cromatografia de troca iônica
- cromatografia de exclusão molecular
- cromatografia de afinidade

A. Os íons na fase móvel são atraídos por contraíons ligados covalentemente à fase estacionária.

B. O soluto na fase móvel é atraído por grupos específicos ligados covalentemente à fase estacionária.

C. O soluto está em equilíbrio entre a fase móvel e a superfície da fase estacionária.

D. O soluto está em equilíbrio entre a fase móvel e o filme líquido presente na superfície da fase estacionária.

E. Solutos de tamanhos diferentes penetram, com uma diferente extensão, em ambientes vazios existentes na fase estacionária. Os solutos maiores são eluídos primeiramente.

22-17. O coeficiente de partição de um soluto em cromatografia é $K = c_e/c_m$, onde c_e é a concentração na fase estacionária e c_m é a concentração na fase móvel. Explique por que quanto maior for o coeficiente de partição, mais tempo um soluto levará para ser eluído.

22-18. (a) Escreva o significado do fator de retenção, k , em termos do tempo de permanência do soluto em cada fase.

(b) Escreva uma expressão em termos de k para a fração de tempo de permanência de uma molécula de um soluto na fase móvel.

(c) A razão de retenção em cromatografia é definida como

$$R = \frac{\text{tempo para o solvente passar pela coluna}}{\text{tempo para o soluto passar pela coluna}} = \frac{t_m}{t_r}$$

Mostre que R está relacionada com o fator de retenção pela equação $R = 1/(k + 1)$.

22-19. (a) Uma coluna cromatográfica, com um comprimento de 10,3 cm e um diâmetro interno de 4,61 mm, está empacotada com uma fase estacionária que ocupa 61,0% de seu volume. Se a vazão volumétrica é 1,13 mL/min, determine o valor da vazão linear em cm/min.

(b) Quanto tempo leva para que o solvente (que se comporta como o soluto que não é retido) passe pela coluna?

(c) Determine o tempo de retenção para um soluto cujo fator de retenção é igual a 10,0.

22-20. Uma coluna capilar tem 30,1 m de comprimento e possui um diâmetro interno de 0,530 mm. A sua parede interna está recoberta com uma camada de fase estacionária que tem 3,1 μm de espessura. O soluto, que não é retido, passa pela coluna em 2,16 min, enquanto um determinado soluto tem um tempo de retenção de 17,32 min.

(a) Determine o valor das vazões linear e volumétrica.

(b) Determine o fator de retenção para o soluto e a fração de tempo de permanência na fase estacionária.

(c) Determine o coeficiente de partição, c_e/c_m , para esse soluto.

22-21. Uma experiência cromatográfica separa 4,0 mg de uma mistura desconhecida em uma coluna com comprimento de 40 cm e um diâmetro de 0,85 cm.

- (a) Que tamanho de coluna você usaria para separar 100 mg da mesma mistura?
- (b) Se a vazão na coluna menor é de 0,22 mL/min, que vazão volumétrica deve ser usada na coluna maior?
- (c) Se a fase móvel ocupa 35% do volume da coluna, calcule a vazão linear para a coluna menor e para a coluna maior.

22-22. Um solvente passa por uma coluna em 3,0 minutos, mas o soluto necessita de 9,0 minutos.

- (a) Calcule o fator de retenção, k .
- (b) Que fração de tempo o soluto permanece na fase móvel na coluna?
- (c) O volume da fase estacionária é um décimo do volume da fase móvel na coluna ($V_e = 0,10 V_m$). Determine qual o coeficiente de partição, K , para esse sistema.

22-23. Um solvente ocupa 15% do volume de uma coluna cromatográfica, cujo diâmetro interno é de 3,0 mm. Se a vazão volumétrica é de 0,2 mL/min, determine a vazão linear.

22-24. Considere uma coluna cromatográfica em que $V_e = V_m/5$. Determine o fator de retenção quando $K = 3$ e quando $K = 30$.

22-25. O volume de retenção para um determinado soluto é de 76,2 mL, em uma coluna com $V_m = 16,6$ mL e $V_e = 12,7$ mL. Calcule o fator de retenção e o coeficiente de partição para esse soluto.

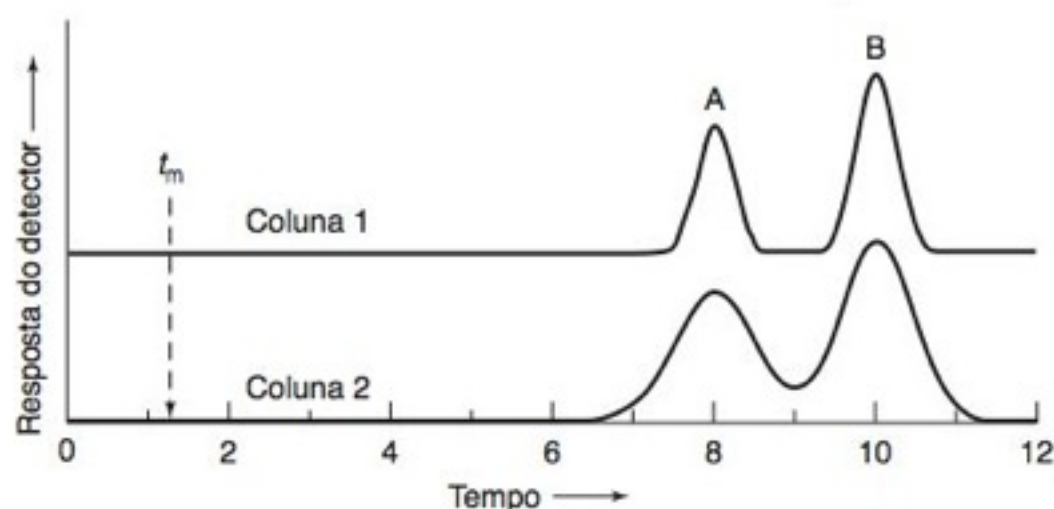
22-26. Uma coluna capilar tem um diâmetro de 207 μm e a espessura da fase estacionária, na parede interna, é de 0,50 μm . O soluto, que não é retido, passa pela coluna em 63 s e um determinado soluto emerge em 433 s. Determine, para esse soluto, o coeficiente de partição e qual a fração de tempo de permanência na fase estacionária.

22-27. Na Figura 22-15, dois compostos isotópicos são separados por meio de passagens repetidas através de duas colunas. Cada ciclo na figura representa uma passagem através de um comprimento total $L = 50$ cm contendo N pratos teóricos. A retenção relativa não ajustada é $\gamma = 1,018$.

- (a) A resolução observada após 10 ciclos é de 1,60. Calcule o número de pratos teóricos, N , para o comprimento L da coluna. A mistura, após 10 ciclos, passou através de um comprimento igual a $10L$.
- (b) Determine a altura do prato em μm .
- (c) Faça uma previsão do valor da resolução esperado após dois ciclos. O valor observado foi 0,71.

Eficiência e Alargamento de Banda

22-28. Os cromatogramas dos compostos A e B foram obtidos na mesma vazão em duas colunas de mesmo comprimento.



- (a) Qual coluna tem mais pratos teóricos?
- (b) Qual coluna tem a maior altura de prato?
- (c) Qual coluna tem a maior resolução?
- (d) Qual coluna tem a maior retenção relativa?
- (e) Qual é o composto com o maior fator de retenção?
- (f) Qual é o composto com o maior coeficiente de partição?
- (g) Qual é o valor numérico da retenção relativa não ajustada?

22-29. Por que a altura do prato depende da vazão linear e não da vazão volumétrica?

22-30. Que coluna é mais eficiente: aquela com uma altura do prato igual a (a) 0,1 mm ou (b) 1 mm?

22-31. Por que a difusão longitudinal é um problema mais sério na cromatografia a gás do que na cromatografia líquida?

22-32. Por que a vazão ótima é maior, em uma determinada coluna cromatográfica, se o tamanho das partículas da fase estacionária é menor?

22-33. Qual é a vazão ótima na Figura 22-16 para uma melhor separação dos solutos?

22-34. Explique como a silanização reduz a formação de cauda nos picos cromatográficos.

22-35. Descreva como as isotermas de partição não lineares conduzem a formas de bandas que não são gaussianas. Desenhe o formato de uma banda produzida por uma coluna sobrecarregada e por uma coluna que leve à formação de cauda.

22-36. A separação de uma mistura desconhecida de 2,5 mg foi otimizada para uma coluna com um comprimento L e um diâmetro d . Explique por que não podemos alcançar a mesma resolução para 5,0 mg em uma coluna com um comprimento $2L$ e diâmetro d .

22-37. Uma região infinitamente pequena de soluto é colocada no centro de uma coluna no tempo $t = 0$. Após difusão por um tempo t_1 , o desvio-padrão da banda gaussiana é 1,0 mm. Após mais 20 minutos, no tempo t_2 , o desvio-padrão é de 2,0 mm. Qual será a largura da banda após outros 20 minutos, no tempo t_3 ?

22-38. Um cromatograma com bandas gaussianas ideais tem $t_r = 9,0$ minutos e $w_{1/2} = 2,0$ minutos.

- (a) Quantos pratos teóricos estão presentes?
- (b) Determine a altura do prato se a coluna tem 10 cm de comprimento.

22-39. (a) O cromatograma assimétrico na Figura 22-14 tem um tempo de retenção igual a 15 minutos, e os valores de A e B são, respectivamente, 33 e 11 s. Determine o número de pratos teóricos.

(b) A largura do pico gaussiano na Figura 22-9 em uma altura igual a um décimo da altura do pico é $4,297\sigma$. Admita que o pico na parte (a) do problema seja simétrico com $A = B = 22$ s. Use as Equações 22-28 e 22-29 para determinar o número de pratos teóricos.

22-40. Dois picos cromatográficos com larguras, w , de 6 minutos são eluídos em 24 e 29 minutos. Qual diagrama na Figura 22-10 será mais parecido com o cromatograma?

22-41. Uma banda cromatográfica possui largura w de 4,0 mL e um volume de retenção de 49 mL. Qual a largura esperada para uma banda com volume de retenção de 127 mL? Admita que o único alargamento de banda ocorre na própria coluna.

22-42. Uma banda eluída de uma coluna com uma vazão de 0,66 mL/min tem uma largura à meia altura de 39,6 s. A amostra foi aplicada de maneira pontual com um volume de 0,40 mL, e o volume morto do detector é de 0,25 mL. Determine as variâncias introduzidas pela injeção e pela detecção. Qual seria a largura à meia altura ($w_{1/2}$) se o alargamento ocorresse somente na coluna?

22-43. Dois compostos com coeficientes de partição 15 e 18 devem ser separados por uma coluna com $V_m/V_c = 3,0$ e $t_m = 1,0$ min. Calcule o número de pratos teóricos necessários para produzir uma resolução de 1,5.

22-44.(a) Calcule o número de pratos teóricos necessários para se obter uma resolução de 2,0 para compostos com tempos de retenção relativos, $t_2/t_1 = 1,01, 1,05$ ou 1,10.

(b) Como fazer para aumentar N e $\gamma = t_2/t_1$ num experimento cromatográfico?

22-45. Considere os picos correspondentes ao pentafluorobenzeno e ao benzeno no cromatograma apresentado ao lado. O tempo de eluição para o soluto que não foi retido é de 1,06 minuto. A coluna capilar tem 30,0 m de comprimento e 0,530 mm de diâmetro, com uma camada de fase estacionária de 3,0 μm de espessura na parede interna.

(a) Determine os tempos de retenção ajustados e os fatores de capacidade para ambos os compostos.

(b) Determine a retenção relativa, α .

(c) Determine a retenção relativa não ajustada γ .

(d) Medindo $w_{1/2}$ no cromatograma, determine o número de pratos (N_1 e N_2) e a altura do prato para esses dois compostos.

(e) Medindo a largura (w) na linha de base do cromatograma, determine o número de pratos para esses dois compostos.

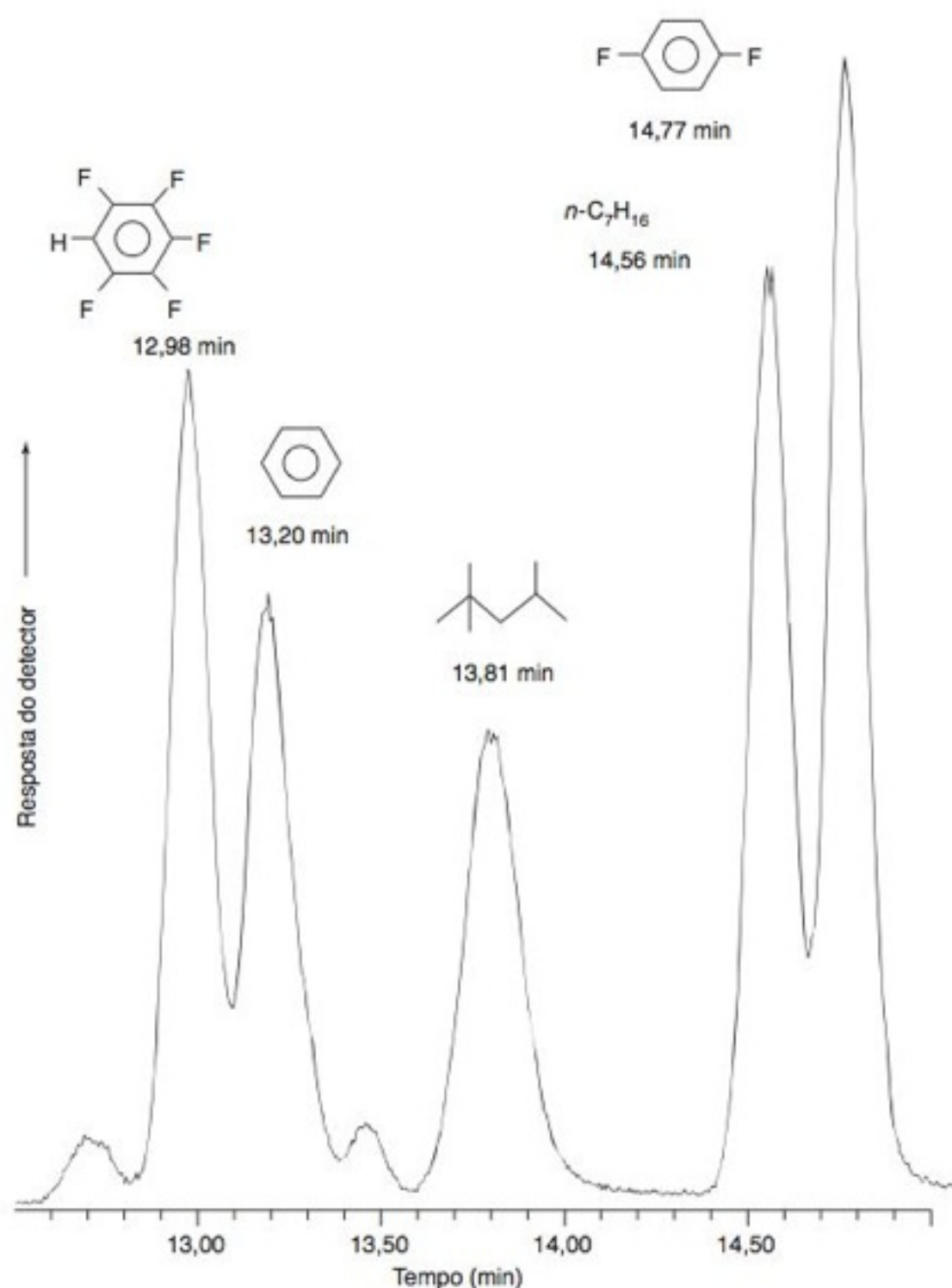
(f) Use sua resposta em **(e)** para determinar a resolução entre os dois picos.

(g) Usando o número de pratos [$N = \sqrt{N_1 N_2}$, com os valores determinados em **(e)**] e a retenção relativa não ajustada observada, calcule qual deve ser a resolução e compare sua resposta com a resolução que foi determinada no item **(f)**.

22-46. Uma camada de espessura desprezível, contendo 10,0 nmol de metanol ($D = 1,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$), foi depositada em um tubo de 5,00 cm de diâmetro, contendo água, sendo sujeita a um alargamento por difusão. Usando a Equação 22-25, construa um gráfico mostrando o perfil de concentração gaussiano da região do metanol, após 1,00, 10,0 e 100 min. Prepare um segundo gráfico mostrando a mesma experiência feita com a enzima ribonuclease ($D = 0,12 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$).

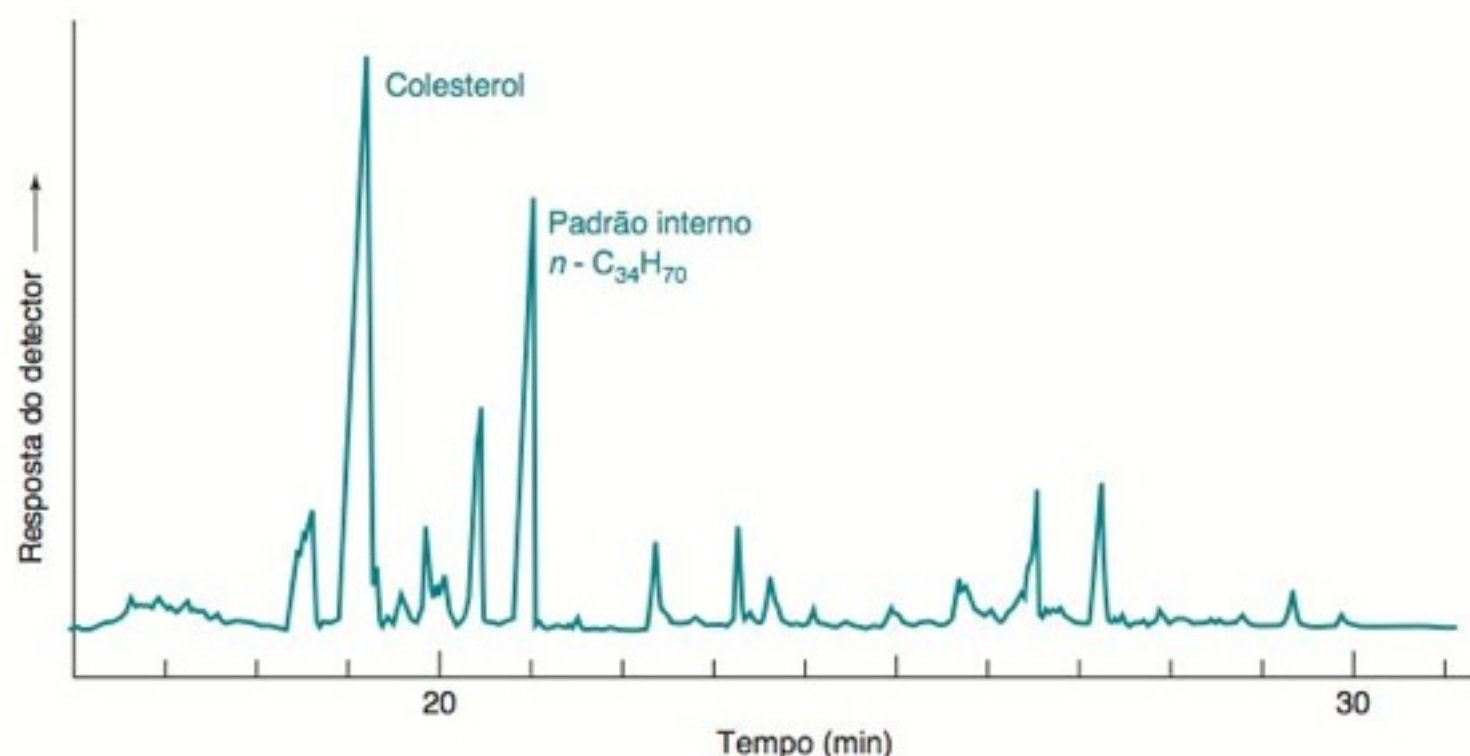
22-47. Uma coluna cromatográfica capilar tem seu interior recoberto com uma camada de fase estacionária de 0,25 μm de espessura. O coeficiente de difusão de um composto, com fator de retenção $k = 10$, é $D_m = 1,0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ na fase gasosa e $D_c = 1,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ na fase estacionária. Considere a difusão longitudinal e o tempo de equilíbrio finito nas fases móvel e estacionária como fontes de alargamento. Construa um gráfico mostrando a altura do prato a partir de cada uma dessas três fontes e a altura total do prato em função da vazão linear (de 2 cm/s a 1 m/s). Refaça, então, todos os procedimentos descritos anteriormente, para o caso de uma mesma coluna com uma camada de fase estacionária de 2,0 μm de espessura. Explique a diferença entre os dois resultados.

22-48. Considere dois picos cromatográficos gaussianos com áreas relativas na proporção de 4:1. Construa um conjunto de gráficos mostrando a sobreposição dos picos quando a resolução é igual a 0,5, 1 ou 2.

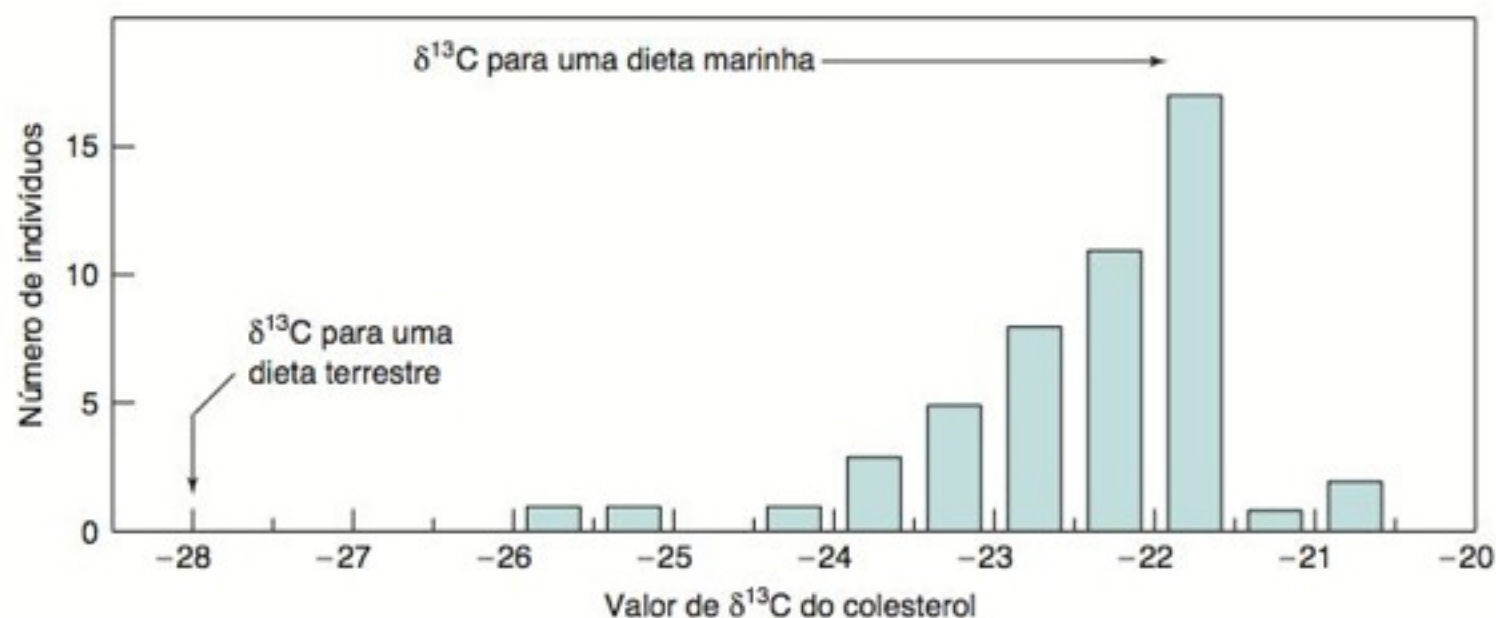


DE QUE SE ALIMENTAVAM OS HOMENS NO ANO 1000?

Cromatograma do colesterol e de outros lipídios extraídos de ossos e derivatizados com grupos trimetilsilila $[(CH_3)_3Si-]$ a fim de aumentar a volatilidade para a análise por cromatografia a gás. Os ossos contêm de 2 a 50 μg de colesterol por grama de osso seco. [De A. W. Stott e R. P. Evershed, " $\delta^{13}C$ Analysis of Cholesterol Preserved in Archeological Bones and Teeth", *Anal. Chem.* **1996**, 68, 4402. Para a interpretação desse artigo pelos estudantes, existem perguntas excelentes que podem ser encontradas em L. Roecker, "Introducing Students to the Scientific Literature", *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 1380.]



Teor de ^{13}C no colesterol presente nos ossos de 50 indivíduos que viveram na costa britânica durante os anos 500-1800 d.C. $\delta^{13}C$ é definido como sendo a diferença entre a razão $^{13}C/^{12}C$ presente em uma amostra desconhecida e a razão $^{13}C/^{12}C$ presente em um material padrão. A diferença é medida em partes por mil. [Dados de A. W. Stott e R. P. Evershed, " $\delta^{13}C$ Analysis of Cholesterol Preserved in Archeological Bones and Teeth", *Anal. Chem.* **1996**, 68, 4402.]



O teor de ^{13}C no colesterol, que se encontra preservado em ossos antigos, permite obter informações sobre a dieta das pessoas que viveram há muito tempo. Aproximadamente 1,1% do carbono encontrado na natureza é ^{13}C e os 98,9% restantes são ^{12}C . Diferentes tipos de plantas e animais têm valores consistentes e ligeiramente diferentes da razão $^{13}C/^{12}C$, que refletem os seus mecanismos de biossíntese.

Para descobrirmos se os antigos habitantes da cidade costeira britânica de Barton-on-Humber se alimentavam principalmente de vegetais ou de peixes, o colesterol presente nos ossos de 50 indivíduos diferentes foi extraído com solvente orgânico, isolado por meio de cromatografia a gás, queimado para convertê-lo em CO_2 , e a razão $^{13}C/^{12}C$ foi medida por espectrometria de massa. O valor obtido para a razão $^{13}C/^{12}C$ é diferente daquele correspondente a um material-padrão em cerca de -21 a -24 partes por mil. Uma dieta de vegetais, existentes na região, dá origem a um valor de $\delta^{13}C$ (definido no Boxe 21-3) em colesterol de -28 partes por mil. Valores mais positivos que -28 partes por mil são indicativos de uma dieta marinha. Aparentemente, a população existente naquela época conseguia a maior parte da sua alimentação a partir do mar.

O Capítulo 22 mostrou os fundamentos para a compreensão das separações cromatográficas. Os Capítulos 23 a 25 discutem métodos cromatográficos específicos e a instrumentação correspondente. O objetivo dessa forma de apresentação é fazer com que o leitor entenda como funcionam os diferentes métodos cromatográficos e que parâmetros podem ser controlados para a obtenção de melhores resultados.¹

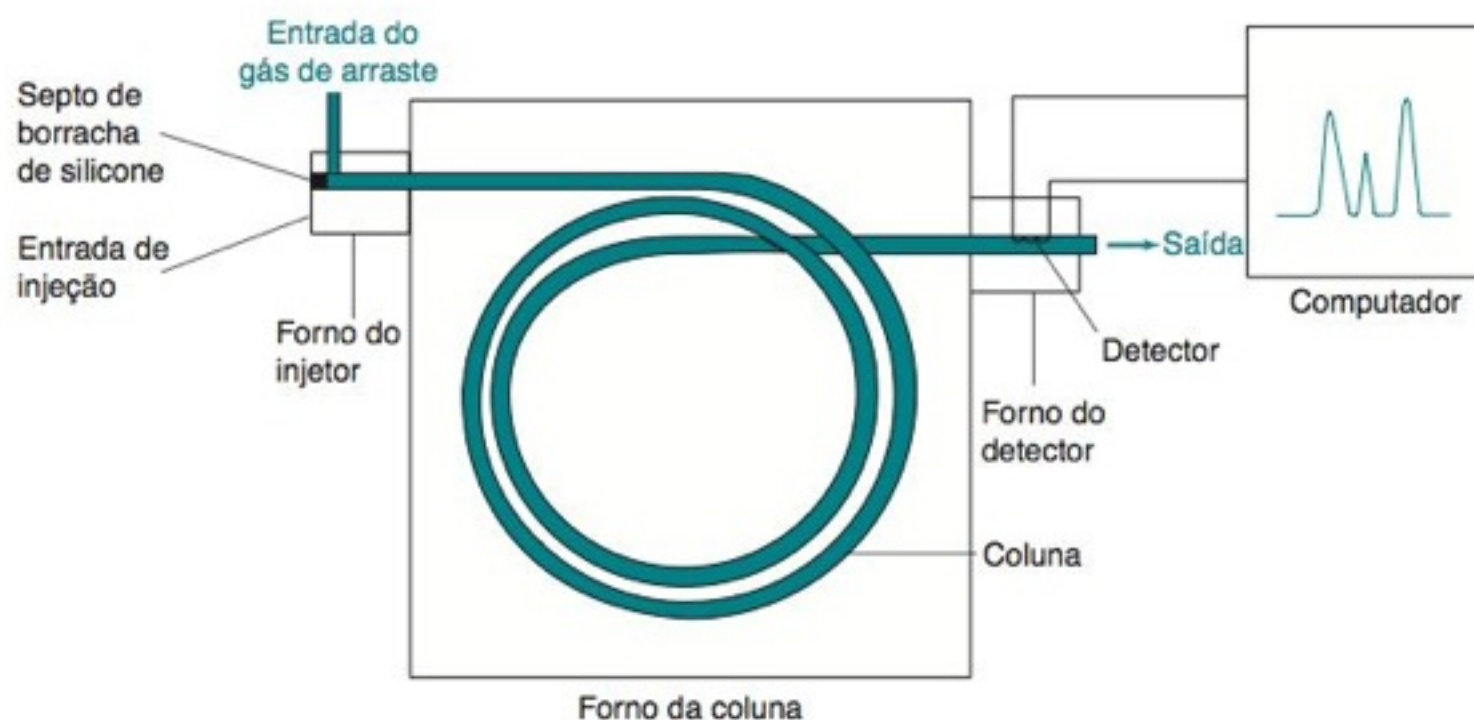


FIGURA 23-1 Diagrama esquemático de um cromatógrafo a gás.

Cromatografia a gás:

fase móvel: gás

fase estacionária: geralmente é um líquido não volátil, mas algumas vezes um sólido

analito: gás ou líquido volátil

A escolha do gás de arraste depende do detector e do que se deseja para a eficiência e velocidade de separação.

23-1 O Processo de Separação na Cromatografia a Gás

Na **cromatografia a gás**,^{2,3,4} o analito gasoso é transportado através da coluna por uma fase gasosa móvel, conhecida como **gás de arraste**. Na *cromatografia de partição gás-líquido*, a fase estacionária é um líquido não volátil que recobre a coluna internamente ou um suporte sólido finamente dividido (Figura 22-6, parte de cima à direita). Na *cromatografia de adsorção gás-sólido*, o analito é diretamente adsorvido sobre as partículas sólidas da fase estacionária (Figura 22-6, parte de cima à esquerda).

A Figura 23-1 mostra, de forma esquemática, um *cromatógrafo a gás* onde uma amostra líquida volátil ou gasosa é injetada através de um **septo** (um disco de borracha) para dentro de uma entrada de injeção aquecida, onde é rapidamente vaporizada. O vapor é arrastado através da coluna por meio de um gás de arraste (He , N_2 ou H_2) e os analitos separados fluem pelo detector, cuja resposta é observada em um computador. A coluna deve estar suficientemente aquecida para proporcionar uma pressão de vapor que possibilite a eluição dos analitos em um tempo razoável. O detector é mantido em uma temperatura maior do que a da coluna, de modo que todos os analitos permaneçam na forma gasosa.

Comparadas com as colunas empacotadas, as colunas capilares oferecem:

- maior resolução
- menor tempo de análise
- maior sensibilidade
- menor capacidade de amostra

Colunas Capilares

A maioria das análises é realizada em **colunas capilares** estreitas e compridas (Figura 23-2), feitas de sílica fundida (SiO_2) e recobertas com poli-imida (um plástico capaz de resistir até 350°C) para suportar e proteger a coluna da umidade atmosférica.⁵ Como foi discutido

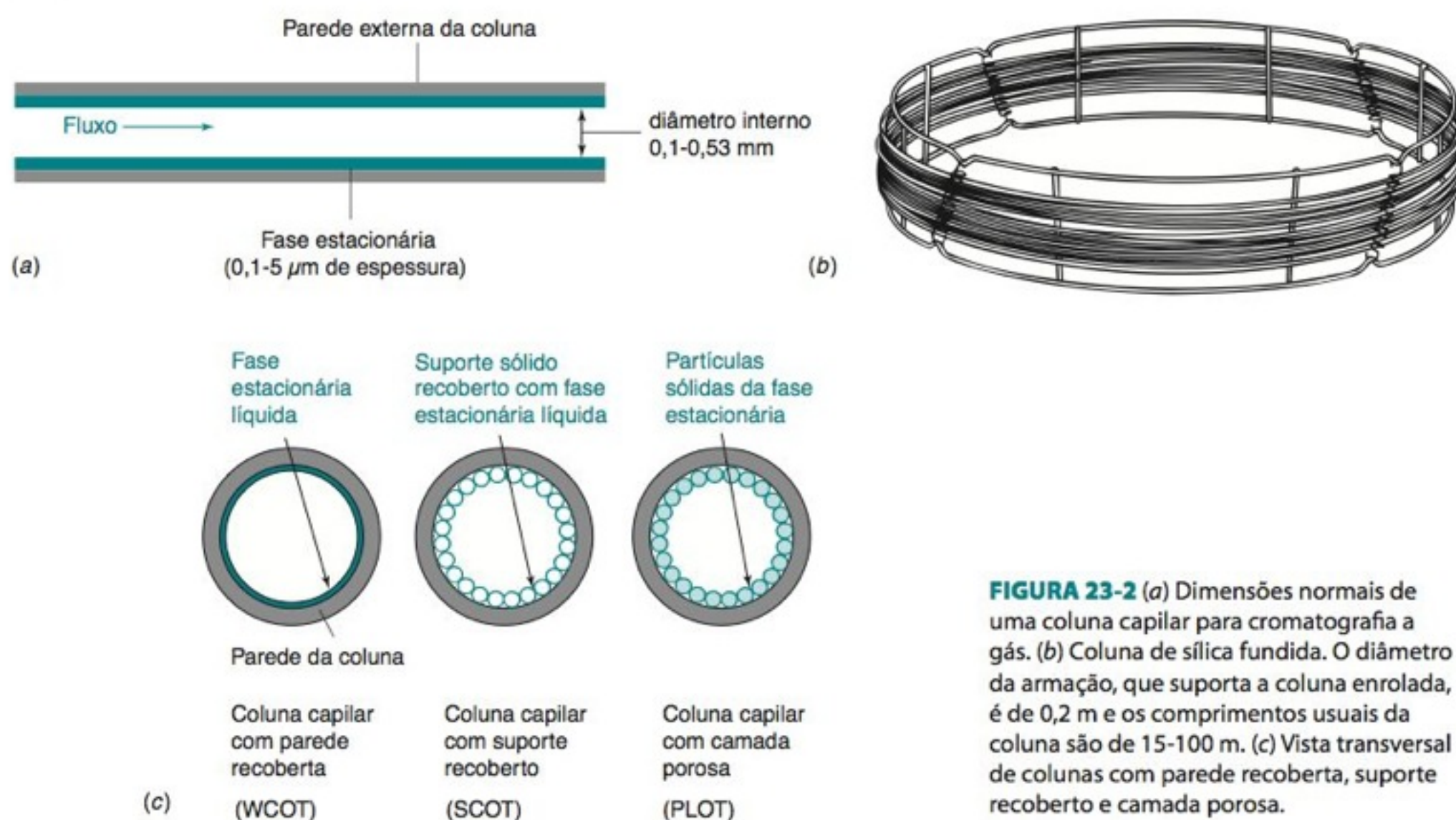


FIGURA 23-2 (a) Dimensões normais de uma coluna capilar para cromatografia a gás. (b) Coluna de sílica fundida. O diâmetro da armação, que suporta a coluna enrolada, é de 0,2 m e os comprimentos usuais da coluna são de 15-100 m. (c) Vista transversal de colunas com parede recoberta, suporte recoberto e camada porosa.

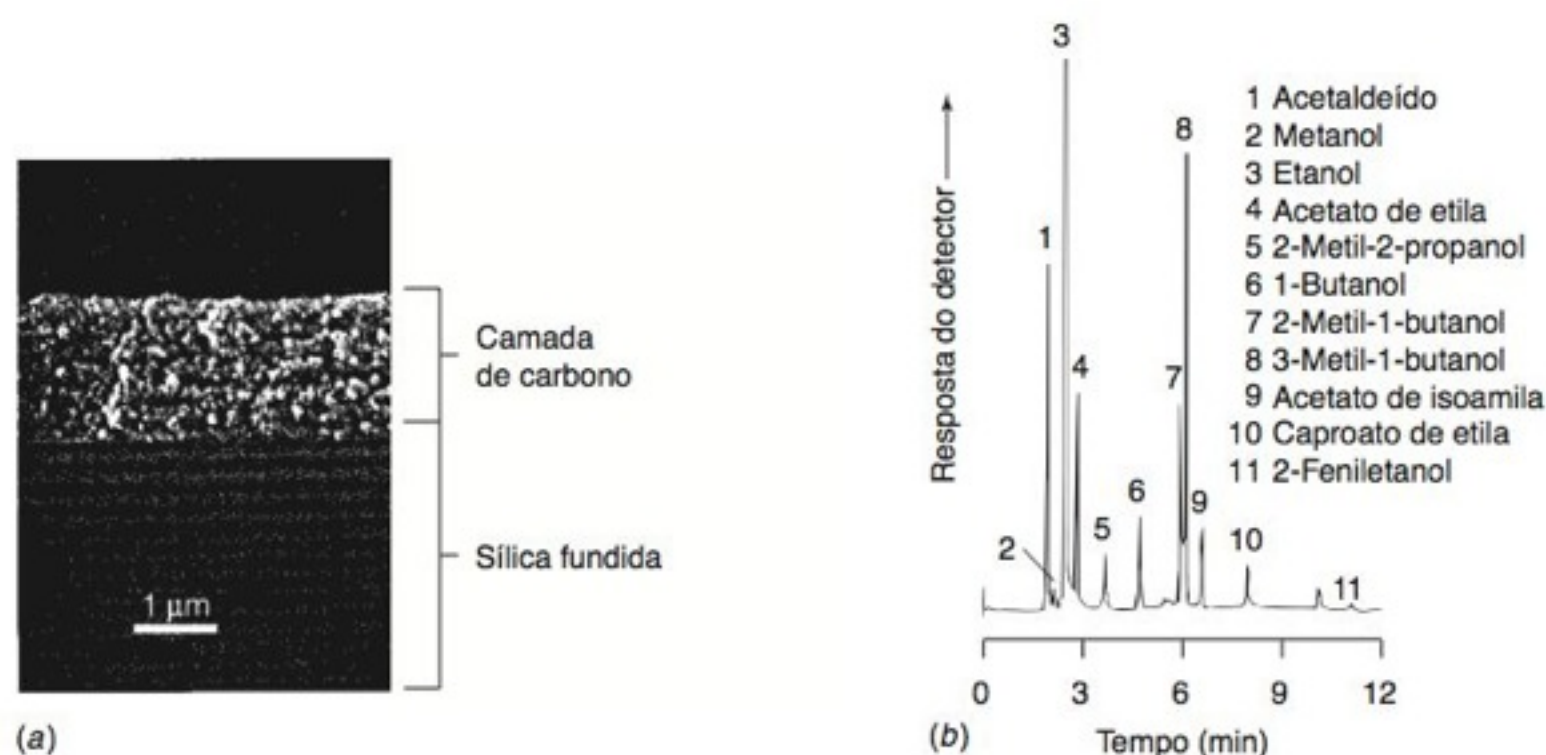


FIGURA 23-3 (a) Fase estacionária de carbono poroso (2 μm de espessura) sobre a parede interna de uma coluna capilar de sílica fundida. (b) Cromatograma dos vapores existentes no espaço vazio superior de uma lata de cerveja, obtido com uma coluna de carbono poroso de 0,25 mm de diâmetro × 30 m de comprimento. A temperatura inicial da coluna era 30°C durante 2 min, sendo elevada até 160°C com uma velocidade de aquecimento de 20°C/min. [Cortesia de Alltech Associates, State College, PA.]

na Seção 22-5, as colunas capilares oferecem maior resolução, menores tempos de análise e maior sensibilidade do que as colunas empacotadas, mas elas têm menos capacidade de amostra.

A coluna de *parede recoberta* na Figura 23-2c se caracteriza por um filme, com a espessura entre 0,1 e 5 μm, da fase estacionária líquida sobre a parede interna da coluna. A coluna de *suporte recoberto* tem partículas sólidas, presas na parede interna da coluna, recobertas com a fase estacionária líquida. Na coluna de *camada porosa* na Figura 23-3, as partículas sólidas são a fase estacionária ativa. Devido à elevada área superficial, as colunas de suporte recoberto podem processar quantidades maiores de amostra do que as colunas de parede recoberta. O desempenho das colunas de suporte recoberto é intermediário entre os desempenhos das colunas de parede recoberta e das colunas empacotadas.

Os diâmetros internos da coluna são normalmente de 0,10 a 0,53 mm e os comprimentos de 15 a 100 m, sendo comum colunas com 30 m. As colunas estreitas proporcionam maior resolução que as colunas mais largas (Figura 23-4 e Equação 22-35b), mas exigem maior pressão de operação e possuem menor capacidade de amostra. Colunas com diâmetros de 0,32 mm ou maiores tendem a sobrecarregar o sistema de vácuo de um espectrômetro de massa, de modo que o fluxo de gás tem que ser dividido e somente uma fração é direcionada para o espectrômetro de massa. O número de pratos teóricos, N , na coluna é proporcional ao seu comprimento. Na Equação 23-30, a resolução é proporcional a \sqrt{N} e, portanto, à raiz quadrada do comprimento da coluna (Figura 23-5).

Na velocidade linear constante da Figura 23-6, aumentando-se a espessura do filme da fase estacionária aumentam os tempos de retenção e a capacidade de amostra, e aumenta

Coluna capilar de parede recoberta

(abreviatura em inglês **WCOT**): fase estacionária líquida sobre a parede interna da coluna

Coluna capilar recoberta com um suporte (abreviatura em inglês **SCOT**): fase estacionária líquida recobrindo um suporte sólido, que se encontra preso na parede interna da coluna

Coluna capilar com camada porosa (abreviatura em inglês **PLOT**): fase estacionária sólida sobre a parede interna da coluna

Equação 22-30:

$$\text{Resolução} = \frac{\sqrt{N}}{4}(\gamma - 1)$$

N = número de pratos

γ = retenção relativa não ajustada

Equação 22-17:

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

t_r = tempo de retenção do soluto

t_m = tempo de retenção do solvente

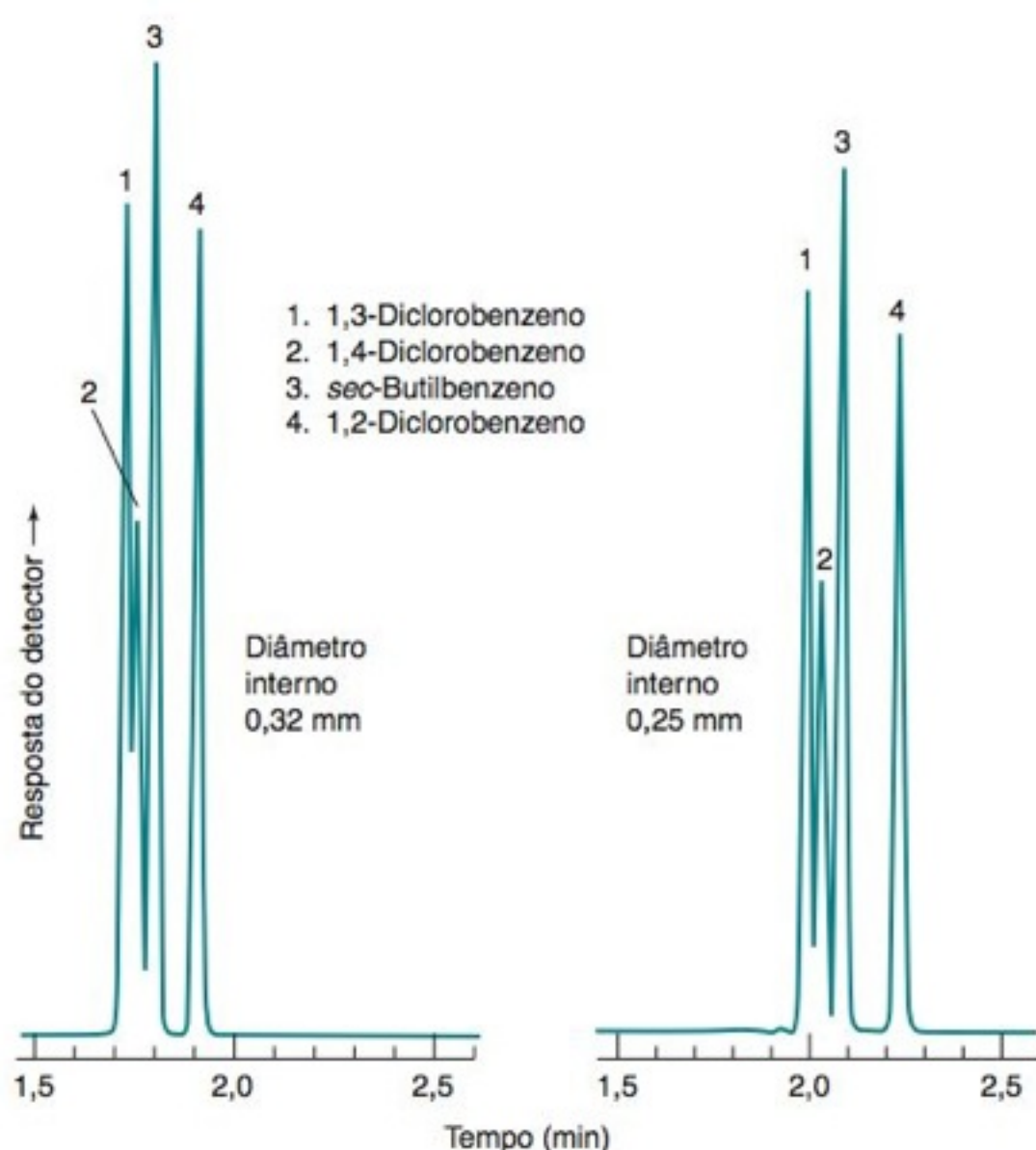
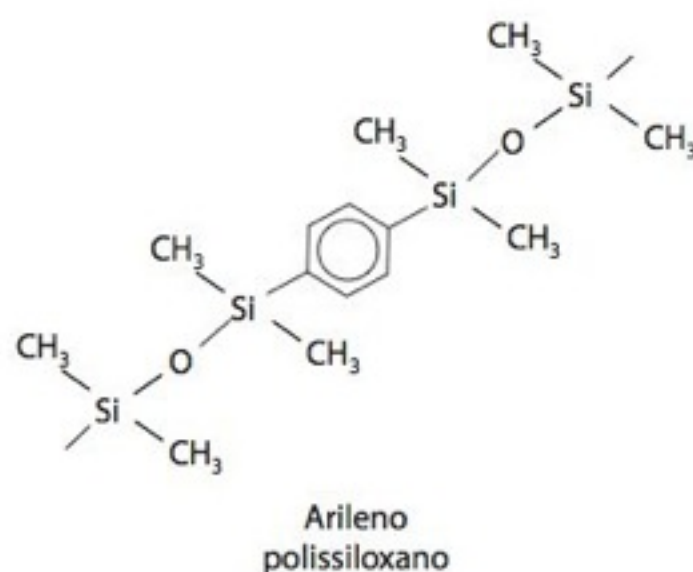
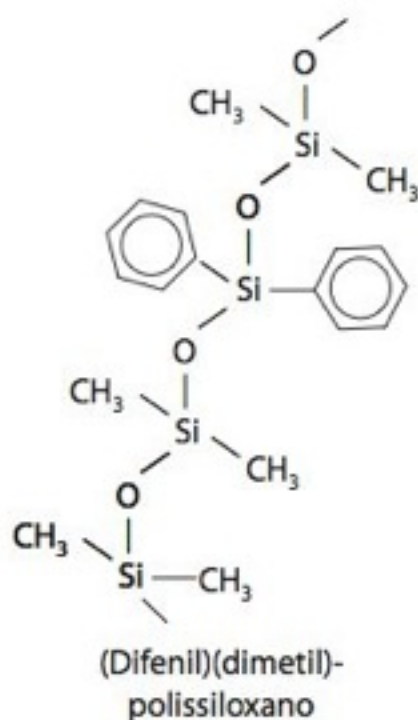
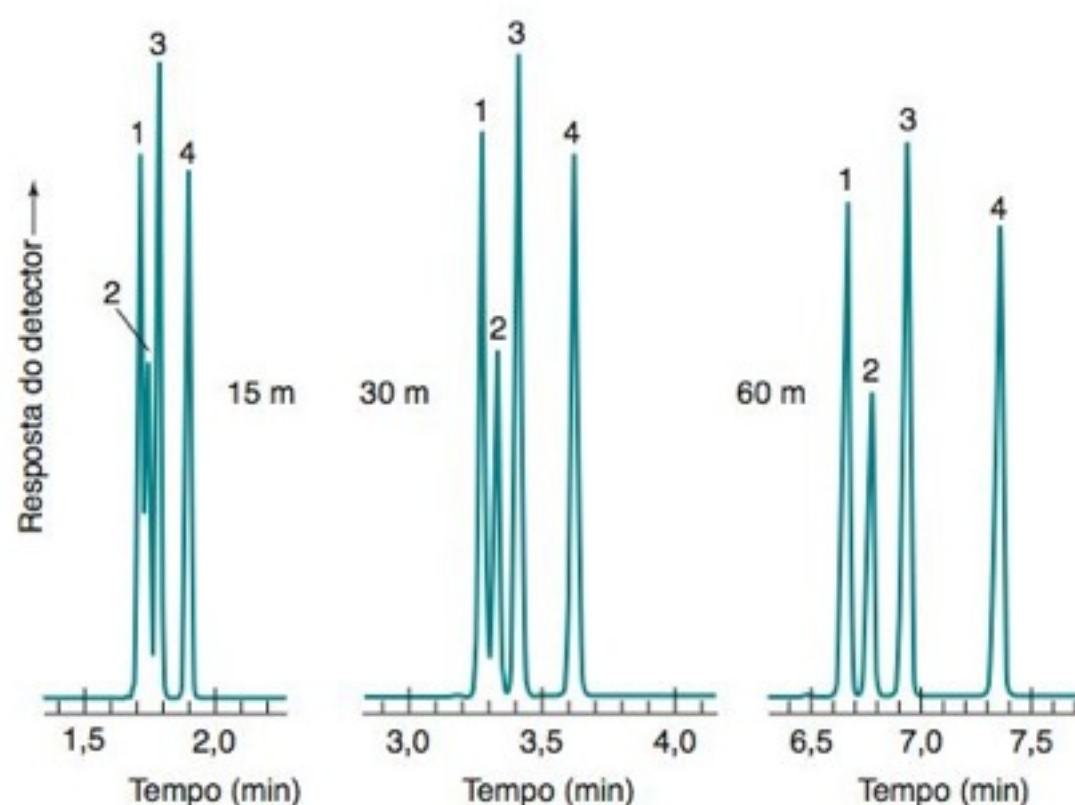


FIGURA 23-4 Efeito do diâmetro interno na resolução de uma coluna capilar. Colunas mais estreitas apresentam maior resolução. Observe o aumento de resolução dos picos 1 e 2 na coluna mais estreita. Condições: Fase estacionária DB-1 (espessura de 0,25 μm) em coluna de 15 m de parede recoberta, mantida a uma temperatura de 95°C. Gás de arraste, hélio, com velocidade linear de 34 cm/s. [Cortesia de J&W Scientific, Folsom, CA.]

FIGURA 23-5 Aumento da resolução na proporção da raiz quadrada do comprimento da coluna. Observe o aumento de resolução dos picos 1 e 2 com o aumento do comprimento da coluna. Condições: Fase estacionária DB-1 (espessura de 0,25 μm) em coluna de 15 m de parede recoberta, mantida a uma temperatura de 95°C. Gás de arraste, hélio, com velocidade linear de 34 cm/s. Os compostos 1 a 4 são os mesmos da Figura 23-4. [Cortesia de J&W Scientific, Folsom, CA.]



a resolução dos primeiros picos eluídos com um *fator de retenção* (Equação 22-17) $k \leq 5$. Filmes espessos da fase estacionária podem impedir os analitos de chegarem na superfície da sílica e reduzir a *formação de caudas nos picos* (Figura 22-21), mas também podem aumentar o sangramento (decomposição e evaporação) da fase estacionária em temperaturas elevadas. A espessura de 0,25 μm é padrão, porém filmes mais espessos são utilizados para analitos voláteis.

A escolha da fase estacionária líquida (Tabela 23-1) é baseada na regra “semelhante dissolve semelhante”. As colunas apolares são melhores para os solutos apolares (Tabela 23-2). Colunas de polaridade intermediária são melhores para solutos de polaridade intermediária, e colunas fortemente polares são melhores para solutos fortemente polares. O Boxe 23-1 descreve as fases estacionárias ligadas *quirais* (opticamente ativas) para a separação de isômeros ópticos.

Com o envelhecimento da coluna, a fase estacionária se decompõe expondo os grupos silanol superficiais (Si—O—H), o que aumenta a cauda nos picos. Para reduzir a tendência de a fase estacionária sangrar da coluna em temperaturas elevadas, geralmente fazemos com que a fase estacionária se *ligue* (covalentemente) à superfície da sílica ou forme ligações covalentes cruzadas entre as moléculas da própria fase. Para monitorar o desempenho da coluna, constitui uma boa prática determinar o fator de retenção de um padrão (Equação 22-17), o número de pratos (Equação 22-28) e a assimetria do pico (Figura 22-14). Mudanças nesses parâmetros indicam degradação da coluna.

Em temperaturas elevadas de operação, a fase estacionária se decompõe, produzindo um “sangramento” lento de produtos de decomposição da coluna. Esses produtos levam a um sinal de ruído elevado na maioria dos detectores, diminuindo com isso a razão sinal/ruído para o analito, e são uma fonte potencial de contaminação do detector. As fases

FIGURA 23-6 Efeito da espessura do filme da fase estacionária no desempenho de colunas capilares. Aumentando-se a espessura do filme os tempos de retenção são aumentados e é aumentada a resolução dos picos que eluem em baixos tempos de retenção. Condições: Fase estacionária DB-1 em coluna de parede recoberta com 15 m \times 0,32 mm de diâmetro, mantida a 40°C. Gás de arraste, hélio, com velocidade linear de 38 cm/s. [Cortesia de J&W Scientific, Folsom, CA.]

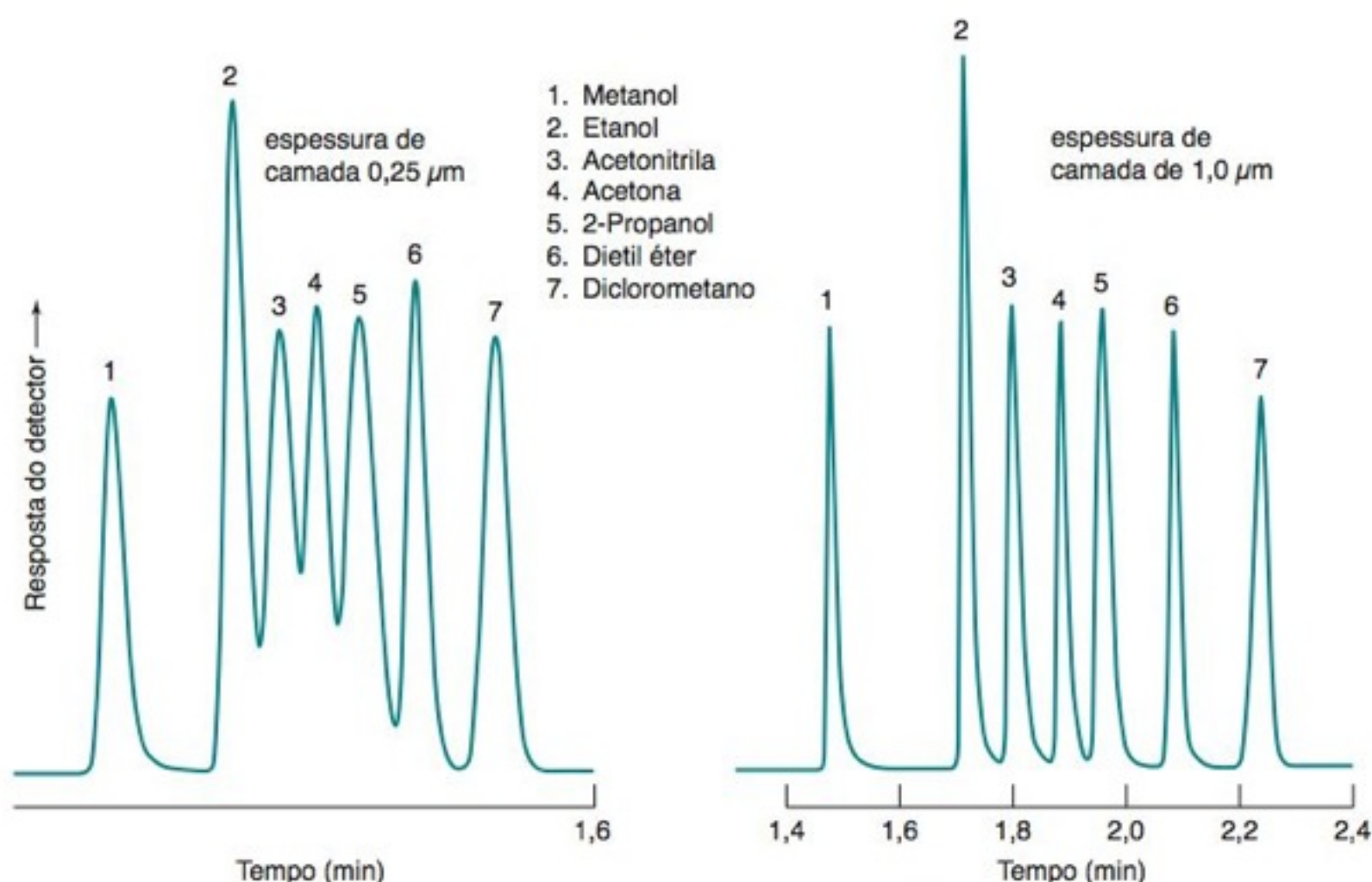


TABELA 23-1 Fases estacionárias comuns na cromatografia a gás capilar

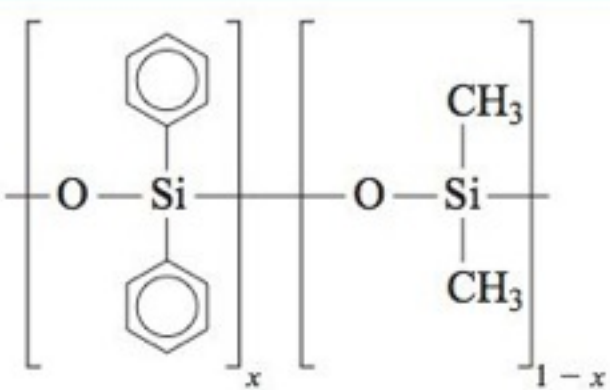
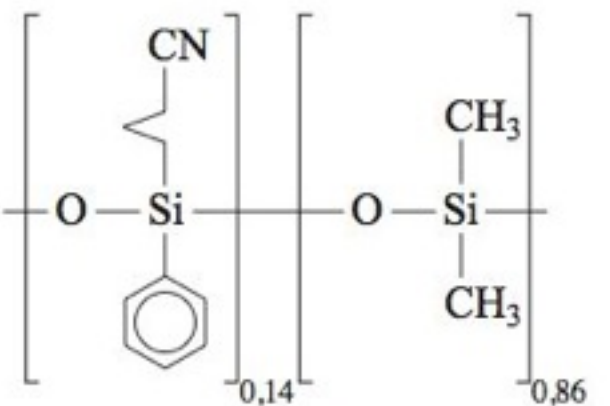
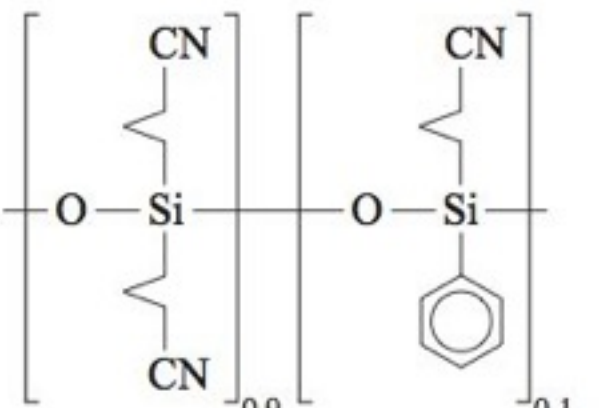
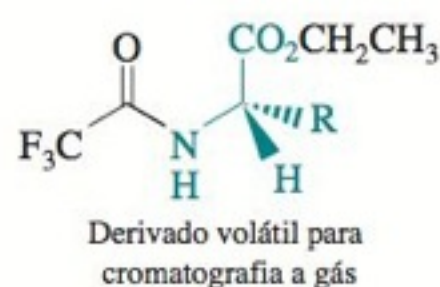
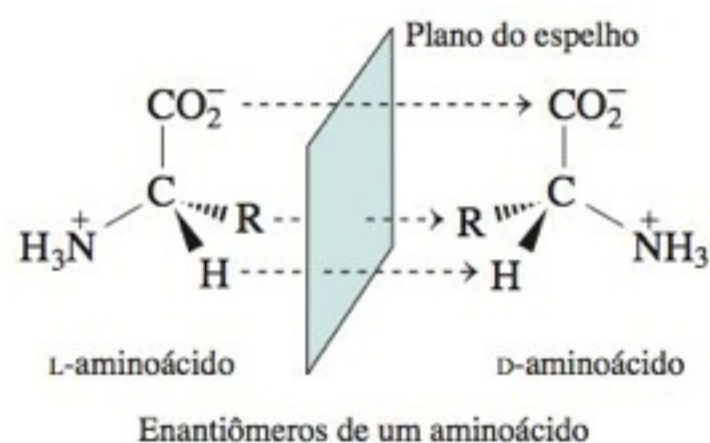
Estrutura	Polaridade	Faixa de temperatura (°C)
 <p>(Difenil)_x(dimetil)_{1-x} polissiloxano</p>	$x = 0$ Apolar $x = 0,05$ Apolar $x = 0,35$ Polaridade intermediária $x = 0,65$ Polaridade intermediária	-60° - 320° -60° - 320° 0° - 300° 50° - 370°
 <p>(Cianopropilfenil)_{0,14} (dimetil)_{0,86} polissiloxano</p>	Polaridade intermediária	-20° - 280°
$-\{CH_2CH_2-O\}_n$ Carbowax (poli(etilenoglicol))	Fortemente polar	40° - 250°
 <p>(Biscianopropil)_{0,9} (cianopropilfenil)_{0,1} polissiloxano</p>	Fortemente polar	0° - 275°

TABELA 23-2 Polaridade dos solutos

Apolar	Polaridade intermediária fraca
Hidrocarbonetos saturados Hidrocarbonetos olefinicos Hidrocarbonetos aromáticos Haletos de carbono Mercaptans Sulfetos CS ₂	Éteres Cetonas Aldeídos Ésteres Aminas terciárias Nitrocompostos (sem átomos α-H) Nitrilas (sem átomos α)
Polaridade intermediária forte	Fortemente polar
Álcoois Ácidos carboxílicos Fenóis Aminas primárias e secundárias Oximas Nitrocompostos (com átomos α-H) Nitrilas (com átomos α-H)	Poli-idroxiálcoois Aminoálcoois Hidroxiácidos Ácidos polipróticos Polifenóis

FONTE: Adaptado de H. M. McNair e E. J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography* (Palo Alto, CA: Varian Instrument Division, 1968).

Isômeros ópticos — também denominados *enantiômeros* — são compostos cujas estruturas são imagens especulares uma da outra, ou seja, não podem ser superpostas. Por exemplo, os aminoácidos naturais, constituintes das proteínas, são L-aminoácidos.

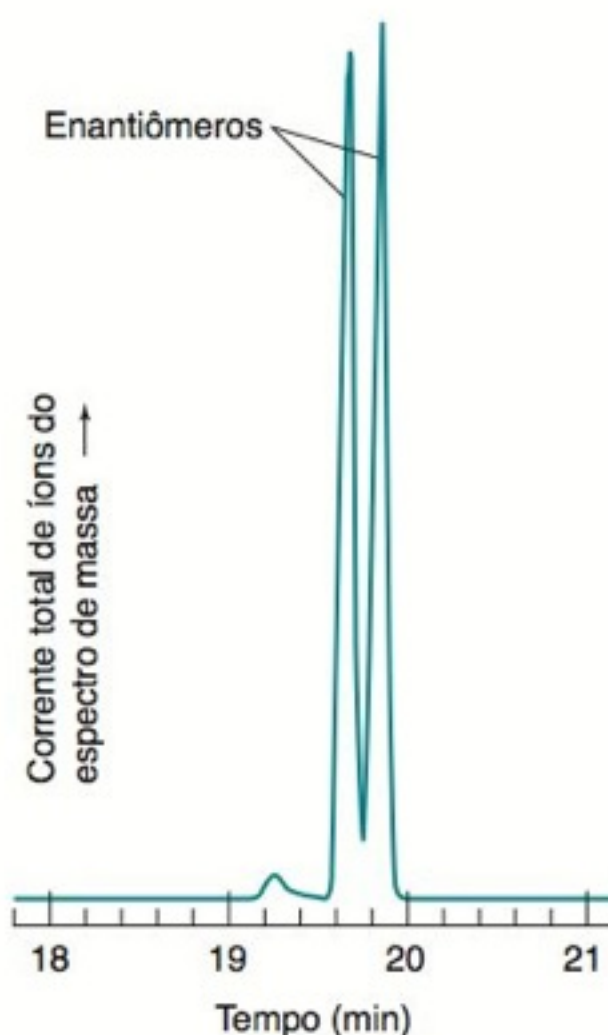


A cromatografia com uma fase estacionária *quiral* (opticamente ativa) é um dos poucos métodos capazes de separar enantiômeros. Podemos estimar a idade de fósseis de até 500 milhões de anos medindo a fração de aminoácidos que foi convertida no enantiômero D no material fóssil.^{6,7} Aminoácidos não possuem pressão de vapor suficiente para permitir sua análise direta por

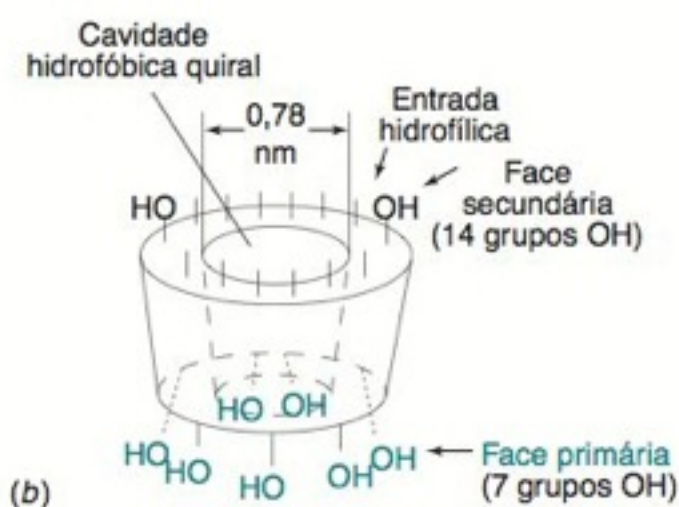
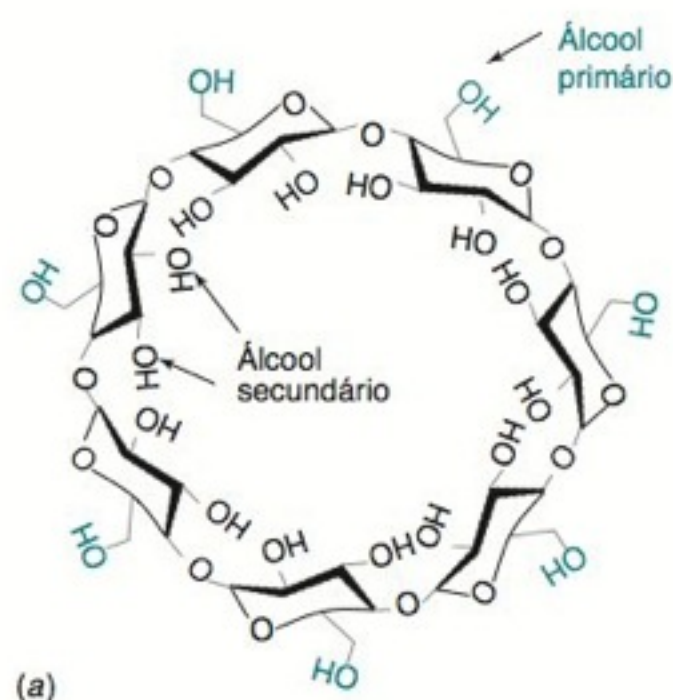
cromatografia a gás. Um derivado volátil adequado para a cromatografia a gás é mostrado na figura anterior.⁸

Um grupo de fases estacionárias quirais comumente usadas na cromatografia a gás contém *ciclodextrinas* ligadas a uma fase estacionária convencional de polisiloxano.^{9,10} As ciclodextrinas são açúcares cíclicos naturais. A β-ciclodextrina tem um diâmetro de 0,78 nm em sua cavidade quiral hidrofóbica. As hidroxilas podem ser encapsuladas com grupos alquila para diminuir a polaridade das faces.

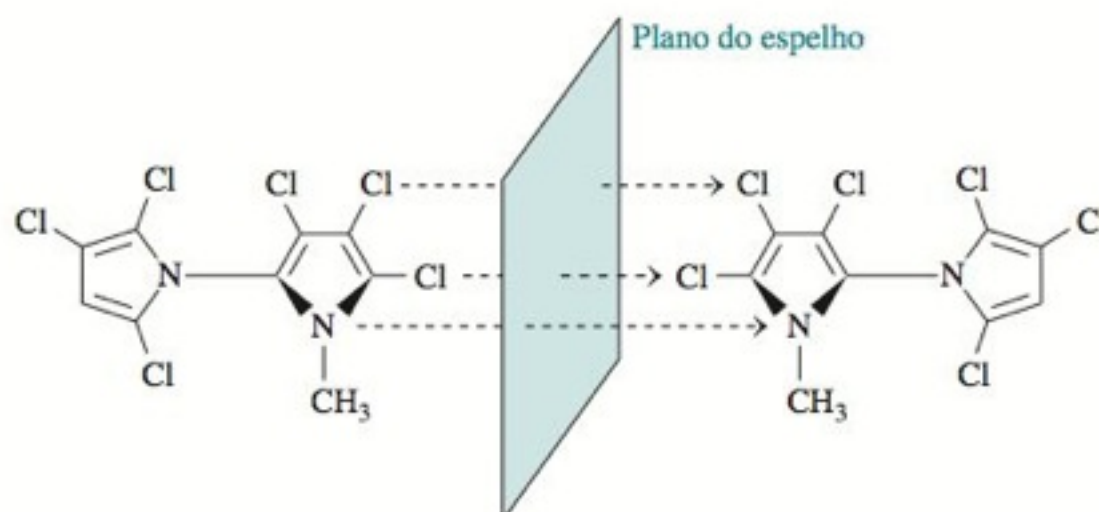
Cada enantiômero de um analito quiral tem uma afinidade diferente pela cavidade da ciclodextrina. Consequentemente, os dois enantiômeros são separados ao percorrem a coluna cromatográfica. O cromatograma abaixo mostra uma separação quiral de um produto secundário encontrado em pesticidas.



Separação quiral com temperatura programada (120-200°C) em uma coluna capilar com 25 m × 0,25 mm, com filme de 0,25 μm de fase estacionária contendo 10% em massa de β-ciclodextrina totalmente metilada e ligada quimicamente a dimetilpolisiloxano. [De W. Vetter e W. Jun, "Elucidation of a Polychlorinated Bipyrrole Structure Using Enantioselective GC", *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4287.]



(a) Estrutura da β-ciclodextrina, um açúcar cíclico formado por sete moléculas de glicose (a α-ciclodextrina contém seis monômeros e a γ-ciclodextrina contém oito). (b) Os grupos hidroxila primários ficam em uma face, e os grupos hidroxila secundários ficam na outra.

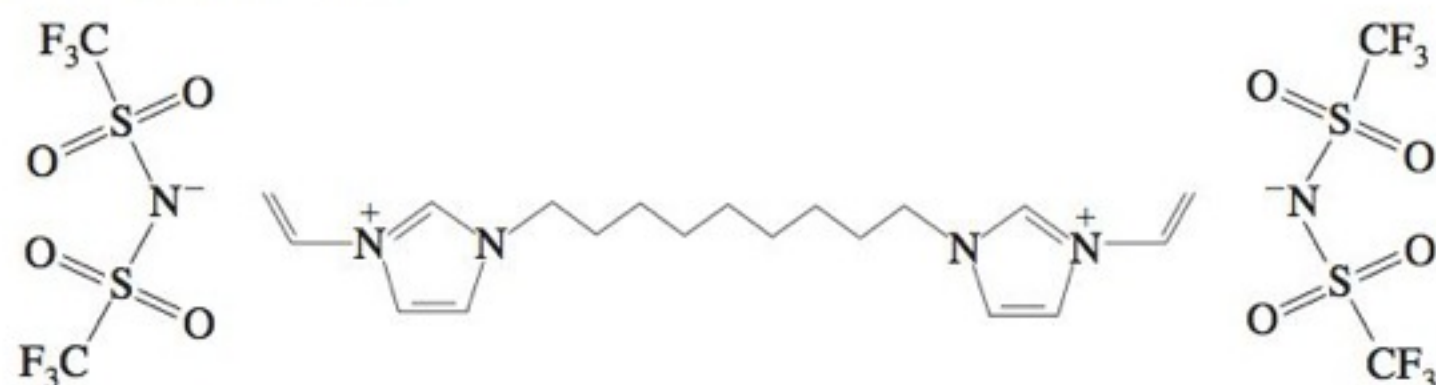


Impureza clorada de um pesticida. Os dois anéis são perpendiculares entre si. As imagens especulares não são superponíveis porque não é possível a rotação livre ao redor da ligação C—N entre os anéis.

estacionárias à base de arileno têm maior estabilidade térmica, sangram menos em temperaturas elevadas, e são especialmente adequadas para a cromatografia a gás-espectrometria de massa. Em comparação com as fases à base de (difênil)(dimetil)polissiloxano, as fases à base de arileno levam a algumas diferenças nas retenções relativas de diversos compostos.

Para reduzir a interferência decorrente do sangramento da coluna, empregamos a menor espessura possível de fase estacionária e a coluna mais estreita e curta possível que permita uma separação adequada. A oxidação da fase estacionária pelo O_2 é também uma fonte principal de sangramento. Deve-se empregar um gás de arraste de alta pureza, e ele deve passar por um absorvedor de O_2 antes de chegar à coluna. Mesmo uma concentração de 1 ppb de O_2 degrada lentamente a coluna. Em menor extensão, a água pode degradar a fase estacionária por hidrólise. Para minimizar o sangramento, os fabricantes modificam a superfície da sílica do capilar para eliminar os grupos silanóis ($Si-OH$) que podem iniciar a quebra da fase estacionária.

Os *líquidos iônicos* são o novo tipo de fase estacionária para a cromatografia a gás. Eles fundem a temperaturas abaixo do ambiente, e apresentam uma ampla faixa líquida com baixa volatilidade em temperaturas elevadas. Os líquidos iônicos têm o potencial de oferecer novas seletividades para analitos polares e temperaturas de trabalho mais elevadas com baixo sangramento.



1,9-Di(3-vinylimidazol)nonano bis(trifluorometil)sulfonilimidato
(Fase estacionária SP-IL 100 da Supelco)

Entre os sólidos usados como camada porosa de colunas capilares, o carbono de elevada área superficial (Figura 23-3) e a *alumina* (Al_2O_3) conseguem separar hidrocarbonetos em uma cromatografia de adsorção gás-sólido. As **peneiras moleculares** (Figura 23-7) são materiais inorgânicos ou orgânicos com cavidades em sua estrutura, dentro das quais moléculas pequenas podem entrar, sendo parcialmente retidas.¹¹ Podemos separar moléculas como, por exemplo, H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 e CH_4 , umas das outras por meio de peneiras moleculares. Podemos secar gases, passando-os por recipientes contendo peneiras moleculares, onde a água é fortemente retida. As peneiras inorgânicas podem ser regeneradas (secas) por aquecimento a $300^\circ C$ sob vácuo ou sob fluxo de N_2 seco.

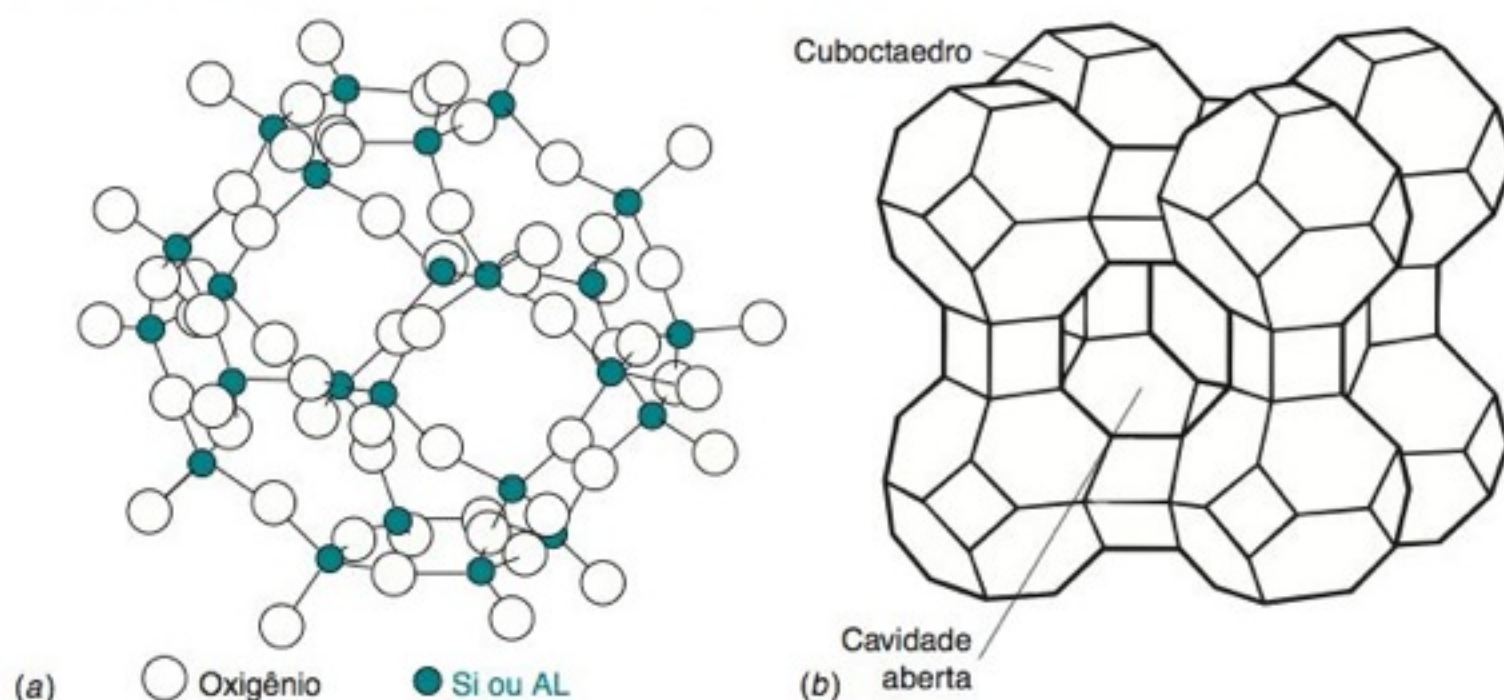
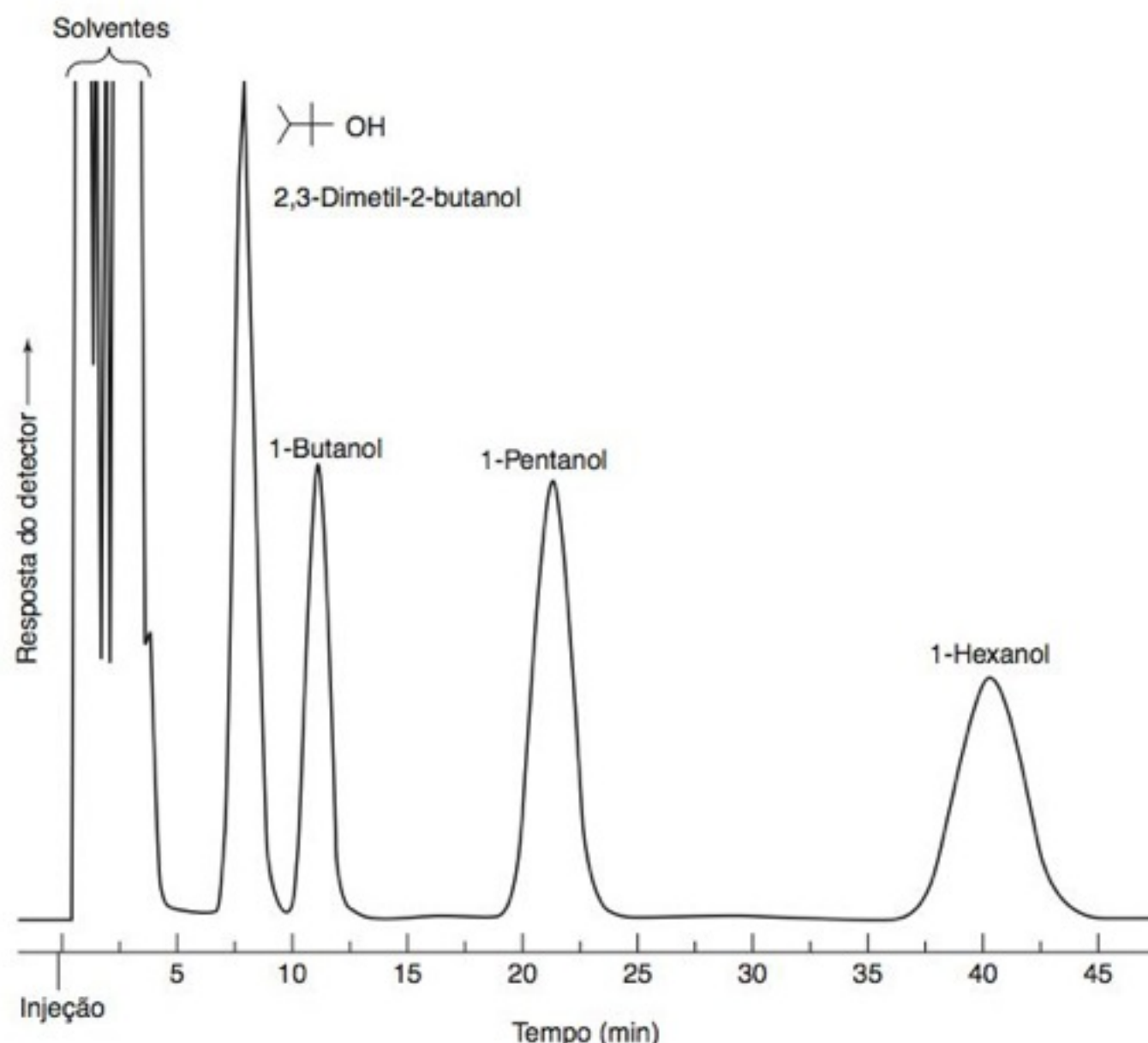


FIGURA 23-7 Estrutura da peneira molecular constituída pela zeólita $Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$. (a) Estrutura do aluminossilicato em um cuboctaedro de uma classe mineral chamada *zeólita*. (b) Conexão entre oito cuboctaedros formando uma cavidade dentro da qual podem entrar pequenas moléculas.

Colunas Empacotadas

As **colunas empacotadas** contêm partículas finas de um suporte sólido recoberto com uma fase estacionária líquida não volátil, ou o próprio sólido pode ser a fase estacionária. Comparadas às colunas capilares, as colunas empacotadas possuem uma maior capacidade de amostra, mas produzem picos mais largos, apresentam tempos de retenção maiores e têm menor resolução. (Compare a Figura 23-8 com a Figura 23-3.) Apesar de sua resolução inferior, as colunas empacotadas são usadas em separações preparativas, que necessitam

FIGURA 23-8 Cromatograma de uma mistura de álcoois a 40°C em uma coluna empacotada (diâmetro interno de 2 mm e comprimento 76 cm), contendo Carbowax 20 M a 20% sobre suporte de Gas-Chrom R. O detector utilizado foi o de ionização de chama. [Cortesia de Norman Pearson.]



O Teflon é um polímero quimicamente inerte com a estrutura $\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$.

de uma grande quantidade de fase estacionária, ou para separar gases que apresentam baixa retenção. As colunas empacotadas geralmente são feitas de aço inoxidável ou vidro e, normalmente, têm de 3-6 mm de diâmetro e 1-5 m de comprimento. O suporte sólido é frequentemente constituído por sílica, que é *silanizada* (Reação 22-36) para reduzir as ligações hidrogênio com solutos polares. No caso de solutos que continuam a ter tendências a associação, um suporte útil é o Teflon, porém, seu uso é limitado a temperaturas inferiores a 200°C.

Em uma coluna empacotada, o tamanho uniforme das partículas diminui o termo correspondente aos caminhos múltiplos na equação de van Deemter (22-33), reduzindo assim a altura do prato teórico e aumentando a resolução. Um menor tamanho de partícula diminui o tempo necessário para o soluto atingir o equilíbrio, aumentando assim a eficiência da coluna. Entretanto, quanto menor for o tamanho da partícula, menor é o espaço entre as partículas e, por isso, é necessária uma pressão maior para forçar a fase móvel a passar através da coluna. O tamanho das partículas é expresso em micrômetros ou em *tamanho de malha*, que se refere ao tamanho da tela através da qual as partículas passam ou são

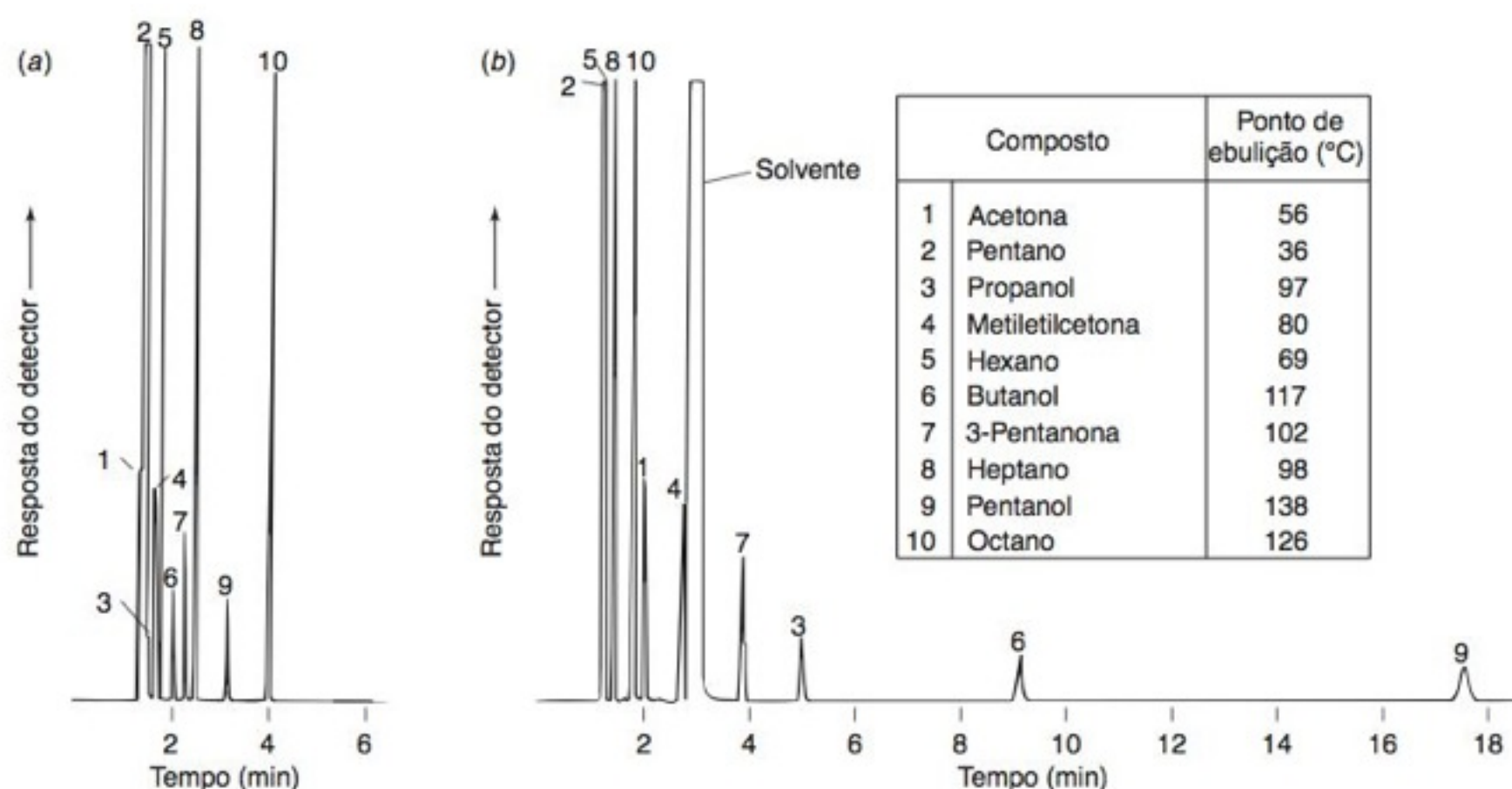


FIGURA 23-9 Separação de 10 compostos em colunas capilares de 0,32 mm de diâmetro \times 30 m de comprimento, a 70°C, com fases estacionárias de 1 μm de espessura constituídas por (a) poli(dimetilsiloxano) apolar e (b) poli(etilenoglicol) fortemente polar. [Cortesia de Restek Co., Bellefonte, PA.]

retidas (Tabela 27-2). Uma partícula de 100/200 mesh passa por uma tela de 100 mesh, mas não passa pela de 200 mesh. O número de mesh é igual ao número de aberturas existentes por polegada linear de superfície da tela.

Índice de Retenção

A Figura 23-9 ilustra como os tempos de retenção relativos de substâncias polares e apolares variam com a mudança de polaridade da fase estacionária. Na Figura 23-9a, 10 compostos são eluídos praticamente de acordo com a ordem crescente de ponto de ebulição em uma fase estacionária apolar. O fator determinante para a retenção nesta coluna é a volatilidade dos solutos. Na Figura 23-9b, a fase estacionária intensamente polar retém com força as substâncias polares. Os três álcoois são os últimos a serem eluídos, sendo precedidos pelas três cetonas, as quais vêm depois de quatro alcanos. A formação de ligações hidrogênio entre os analitos e a fase estacionária é, provavelmente, a interação mais forte que causa retenção. As interações dipolares das cetonas são a segunda interação mais intensa.

O **índice de retenção** de Kovats, I , para um alcano de cadeia linear é igual a 100 vezes o número de átomos de carbono. Para o octano, $I = 800$, e para o nonano, $I = 900$. Um composto eluído entre o octano e o nonano (Figura 22-7) tem um índice de retenção entre 800 e 900, que é calculado pela fórmula

$$\text{Índice de retenção: } I = 100 \left[n + (N - n) \frac{\log t'_r(\text{desconhecida}) - \log t'_r(n)}{\log t'_r(N) - \log t'_r(n)} \right] \quad (23-1)$$

onde n é o número de átomos de carbono no *menor* alcano; N é o número de átomos de carbono no *maior* alcano; $t'_r(n)$ é o tempo de retenção ajustado do *menor* alcano; $t'_r(N)$ é o tempo de retenção ajustado do *maior* alcano.



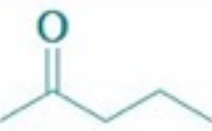


O índice de retenção relaciona o tempo de retenção de um soluto aos tempos de retenção dos alcanos lineares.

Tempo de retenção ajustado = $t'_r = t_r - t_m$
 t_r = tempo de retenção do soluto
 t_m = tempo para o soluto, que não apresenta retenção, (CH_4) para passar pela coluna

EXEMPLO Índice de Retenção

Se os tempos de retenção na Figura 22-7 são $t_r(\text{CH}_4) = 0,5$ min, $t_r(\text{octano}) = 14,3$ min, $t_r(\text{composto desconhecido}) = 15,7$ min e $t_r(\text{nonano}) = 18,5$ min, determine o índice de retenção do composto desconhecido.

TABELA 23-3 Índices de retenção de diversos compostos em fases estacionárias comuns

Fase	Índice de retenção ^a				
	 Benzeno m p.eb. 80°C	 Butanol m p.eb. 117°C	 2-Pentanona m p.eb. 102°C	 1-Nitropropano m p.eb. 132°C	 Piridina m p.eb. 116°C
Poli(dimetilsiloxano)	657	648	670	708	737
(Difenil) _{0,05} (dimetil) _{0,95} - polissiloxano	672	664	691	745	761
(Difenil) _{0,35} (dimetil) _{0,65} - polissiloxano	754	717	777	871	879
(Cianopropilfenil) _{0,14} - (dimetil) _{0,86} polissiloxanc	726	773	784	880	852
(Difenil) _{0,65} (dimetil) _{0,35} - polissiloxano	797	779	824	941	943
Poli(etilenoglicol)	956	1 142	987	1 217	1 185
(Biscianopropil) _{0,9} - (cianopropilfenil) _{0,1} - polissiloxano	1 061	1 232	1 174	1 409	1 331

a. Para referência, os pontos de ebulição de vários alcanos são: hexano, 69°C; heptano, 98°C; octano, 126°C; nonano, 151°C; decano, 174°C; undecano, 196°C. Os índices de retenção para os alcanos de cadeia linear são valores constantes, independentes da fase estacionária: hexano, 600; heptano, 700; octano, 800; nonano, 900; decano, 1000; undecano, 1100.

FONTE: Restek Chromatography Products Catalog, 1993-94, Bellefonte, PA.

Solução O índice de retenção é calculado pela Equação 23-1:

$$I = 100 \left[8 + (9 - 8) \frac{\log 15,2 - \log 13,8}{\log 18,0 - \log 13,8} \right] = 836$$

Teste a Você Mesmo Onde um composto desconhecido com um índice de retenção igual a 936 eluiria na Figura 22-7? (**Resposta:** após o nonano)

Quando estamos identificando um composto que foi eluído, comparando seu espectro de massa com os espectros existentes em um banco de dados de espectros de massa, frequentemente encontramos coincidências falsas. Se usarmos o índice de retenção como uma segunda característica, reduzimos bastante as coincidências falsas.

O aumento da temperatura da coluna:

- diminui o tempo de retenção
- torna os picos mais finos

O índice de retenção de 657 para o benzeno no poli(dimetilsiloxano) na Tabela 23-3 indica que, nesta fase estacionária apolar, o benzeno elui entre o *n*-hexano ($I \approx 600$) e o *n*-heptano ($I \approx 700$). O nitropropano é eluído logo após o heptano na mesma coluna. À medida que seguimos para baixo na tabela, as fases estacionárias tornam-se mais polares. Para o (bis-cianopropil)_{0,9}(cianopropilfenil)_{0,1}-polissiloxano, no final da tabela, o benzeno é eluído após o decano, e o nitropropano é eluído depois do *n*-C₁₄H₃₀.

Programação de Temperatura e Pressão

Na **programação de temperatura**, a temperatura de uma coluna é elevada *durante* a separação para aumentar a pressão de vapor do analito e diminuir os tempos de retenção dos últimos componentes a serem eluídos. A Figura 23-10 mostra a eluição de alcanos lineares de C₅ a C₁₅ em uma coluna de 3 m de comprimento dentro de um chip de silício, descrito no Boxe 23-2. Em uma temperatura constante de 30°C (não mostrado na figura), os alcanos mais pesados levam tanto tempo para serem eluídos e saírem da coluna que não seriam detectados. Os três cromatogramas da Figura 23-10 mostram o que acontece quando a temperatura da coluna é elevada de 30°C para 150°C, em uma velocidade de (a) 20°C/min, (b) 40°C/min e (c) 60°C/min. Os picos largos dos compostos que eluem ao final podem ser afinados e eluir em menos tempo por meio de uma programação de temperatura. Para manter uma resolução adequada dos picos que eluem primeiro, os programas normalmente incluem um período de tempo a uma temperatura baixa e constante antes de começar a elevação da temperatura.

A maioria das colunas de cromatografia a gás vem com um registro que indica dois limites de temperatura. O menor deles é o limite de temperatura isotérmica que pode ser mantido em uma coluna por um longo período. O limite superior é a temperatura limite em uma programação na qual a coluna somente pode permanecer por alguns minutos após o final de uma corrida (análise) com programação de temperatura. Altas temperaturas decompõem a fase estacionária e levam ao “sangramento” da coluna. Um aumento da linha base a baixa temperatura é um indicativo da degradação de uma coluna. Outras evidências de degradação da coluna são o alargamento dos picos, o aparecimento de caudas e a mudança dos tempos de retenção.

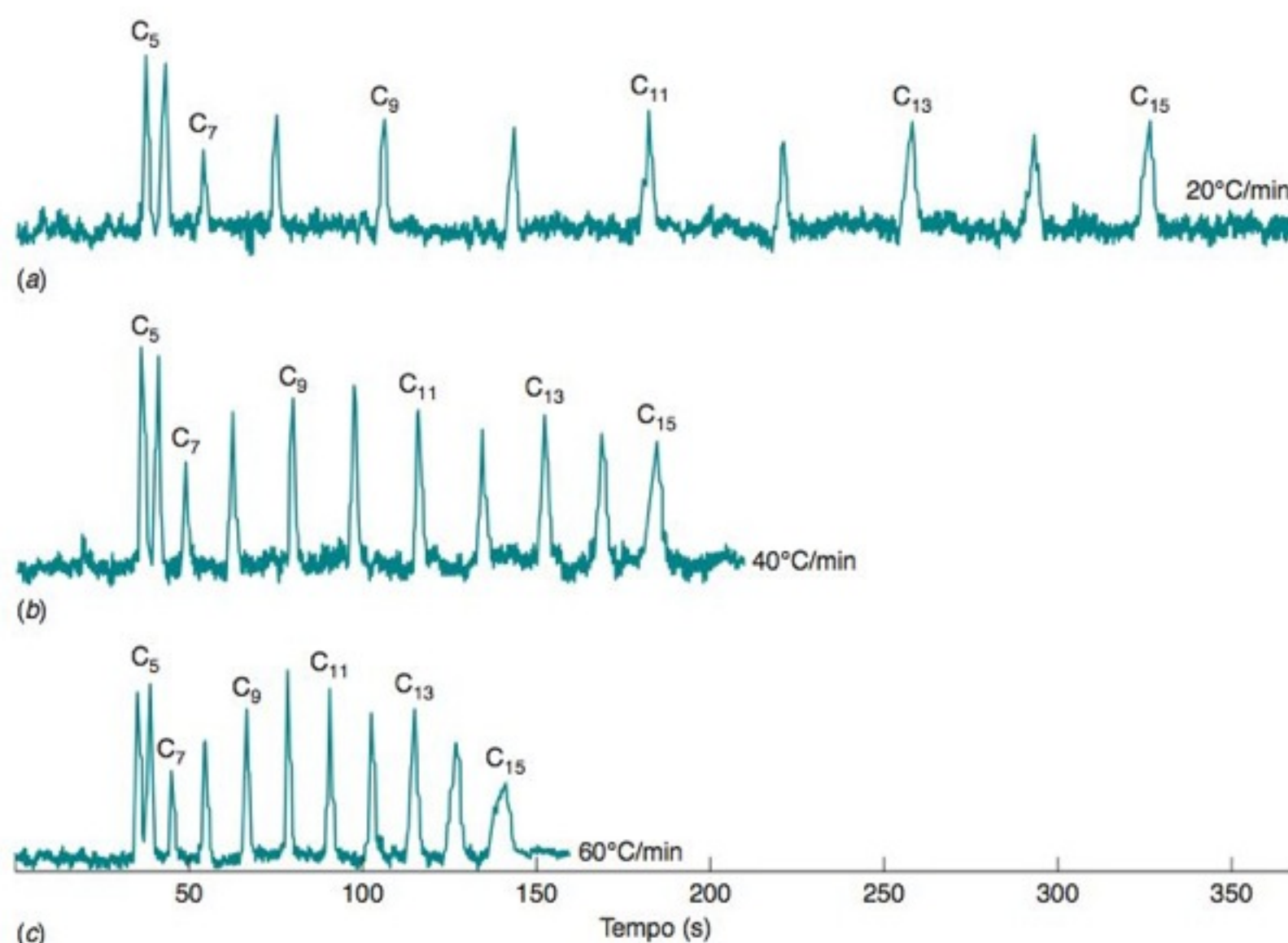


FIGURA 23-10 Cromatografia a gás com programação de temperatura de alcanos lineares com três diferentes velocidades de aquecimento em uma coluna de poli(dimetilpolissiloxano) de 3 m de comprimento dentro de um chip de silício. [De S. Reidy, D. George, M. Agah e R. Sacks, “Temperature-Programmed GC Using Silicon Microfabricated Columns with Integrated Heaters and Temperature Sensors”, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2911.]

Muitos cromatógrafos são equipados com um controle eletrônico da pressão do gás de arraste. A elevação da pressão de entrada aumenta a vazão da fase móvel e diminui o tempo de retenção. Em alguns casos, a programação de pressão pode ser usada em vez da programação de temperatura para reduzir os tempos de retenção dos últimos componentes que saem da coluna. No final de uma corrida, a pressão pode ser então reduzida rapidamente ao seu valor inicial, permitindo uma próxima corrida logo a seguir. Com isso, não perdemos tempo esperando que uma coluna quente esfrie antes da próxima injeção. A técnica de pressão programada é muito útil para analitos que não suportam altas temperaturas.

Gás de Arraste

O hélio é o gás de arraste mais utilizado em cromatografia, sendo compatível com a maioria dos detectores. Para um detector de ionização de chama, o N_2 permite um limite de detecção menor que o He. A Figura 23-11 mostra que H_2 , He e N_2 produzem praticamente uma mesma altura do prato ótima (0,3 mm), em vazões bem diferentes. A vazão ótima aumenta na ordem, $N_2 < He < H_2$. As separações mais rápidas podem ser obtidas utilizando-se o H_2 como gás de arraste e este gás pode ser utilizado até em vazões superiores ao seu valor ótimo, com pouca perda de resolução.¹² A Figura 24-12 mostra a influência do gás de arraste na separação de dois compostos, utilizando-se a mesma coluna cromatográfica e a mesma programação de temperatura.

O principal motivo que explica porque o H_2 não foi usado com frequência no passado como gás de arraste é que ele forma misturas explosivas com o ar quando a sua concentração for superior a 4% em volume. Vazões na cromatografia capilar são improváveis de criar uma concentração perigosa de H_2 . Geradores eletrolíticos comerciais produzem H_2 de alta pureza e eliminam a necessidade do uso de cilindros de H_2 comprimido. Na cromatografia a gás-espectrometria de massa, o H_2 reduz a eficiência de uma bomba de vácuo turbomolecular, mas tem pouco efeito em uma bomba difusora.¹³ O H_2 pode reagir cataliticamente com compostos insaturados em superfícies metálicas.

O H_2 e o He dão, em vazões elevadas, uma resolução melhor (uma altura do prato menor) que o N_2 , pois os solutos se difundem mais rapidamente através do H_2 e do He do que através do N_2 . Quanto mais rapidamente o soluto se difunde entre as fases, menor é o termo de transferência de massa (Cu_x) na equação de van Deemter (22-33). As Equações 22-35a e 22-35b descrevem os efeitos de uma velocidade de transferência de massa finita em uma coluna capilar. Se a espessura da fase estacionária for suficientemente pequena ($\leq 0,5 \mu m$), o processo de transferência de massa é controlado pela difusão lenta através da *fase móvel* e não através da *fase estacionária*. Isto é, $C_e \ll C_m$ nas Equações 22-35a e 22-35b. Para uma coluna com um determinado raio, r , e um soluto com um determinado fator de retenção, k , a única variável que afeta a velocidade de transferência de massa na fase móvel (Equação 22-35b) é o coeficiente de difusão do soluto na fase móvel. Os coeficientes de difusão seguem a ordem $H_2 > He > N_2$.

A maioria das análises é executada com velocidades do gás de arraste que são 1,5 a 2 vezes maiores que a velocidade ótima correspondente ao mínimo da curva de van

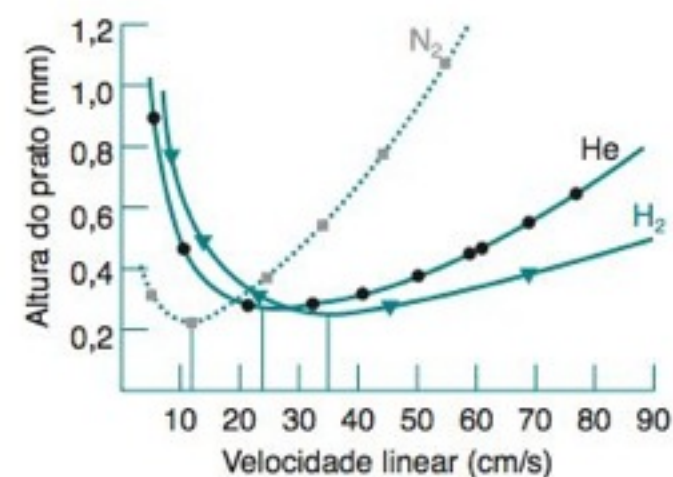


FIGURA 23-11 Curvas de van Deemter para a cromatografia a gás do $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$, a 175°C , usando N_2 , He ou H_2 , em uma coluna de 0,25 mm de diâmetro \times 25 m de comprimento, com paredes recobertas com a fase estacionária OV-101. [De R. R. Freeman, ed., *High Resolution Gas Chromatography* (Palo Alto, CA: Hewlett Packard Co., 1981).]

equação de van Deemter:

$$H \approx A + \frac{B}{u_x} + Cu_x$$

Caminhos múltiplos	Difusão longitudinal	Tempo de equilíbrio
-----------------------	-------------------------	------------------------

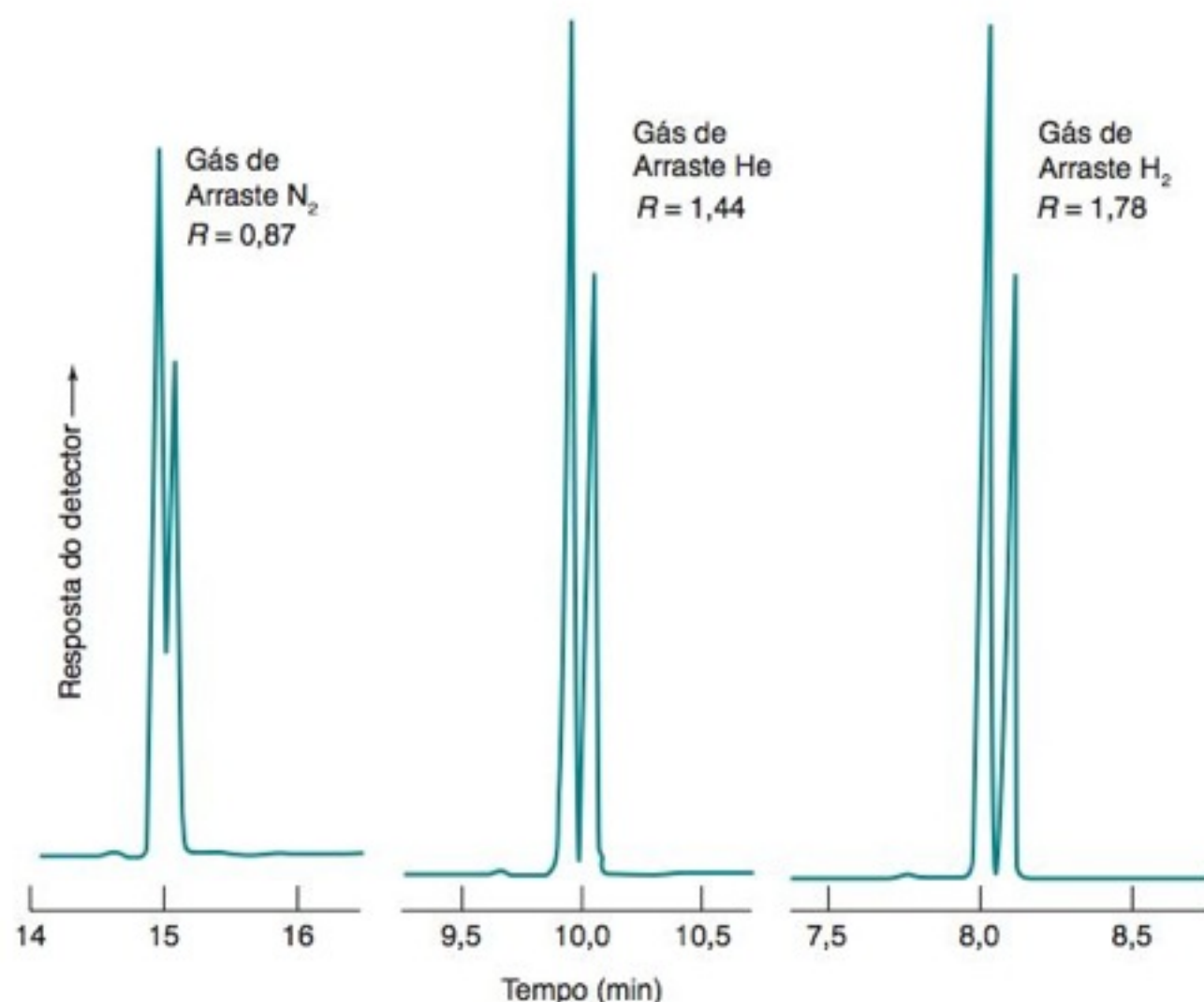


FIGURA 23-12 Separação de dois hidrocarbonetos poliaromáticos em uma coluna capilar de parede recoberta usando diferentes gases de arraste. A resolução, R , aumenta e o tempo de análise diminui quando mudamos o gás de arraste no sentido N_2 , He e H_2 . [Cortesia de J&W Scientific, Folsom, CA.]

Deemter. As velocidades mais elevadas são escolhidas de modo a fornecerem o máximo de eficiência (o maior número de pratos teóricos) por unidade de tempo. Uma pequena redução na resolução é tolerada em troca de análises mais rápidas.

A vazão de gás através de uma coluna estreita pode ser muito baixa para o melhor desempenho do detector. Por isso, às vezes o chamado *gás complementar* é adicionado entre a coluna e o detector. O gás complementar que é ideal para detecção pode ser diferente do gás usado na coluna.

As impurezas no gás de arraste degradam a fase estacionária. Devem ser usados gases de alta qualidade, e mesmo estes gases precisam passar por purificadores para a remoção de oxigênio, água e traços de compostos orgânicos antes de entrarem na coluna. Para as linhas de gás, devem ser usados tubos de aço ou de cobre, e não de plástico ou de borracha, porque os metais são menos permeáveis ao ar e não desprendem substâncias voláteis que podem contaminar o fluxo de gás. Assim como ocorre na degradação térmica, os sintomas de degradação oxidativa da fase estacionária incluem o aumento do sinal da linha base em baixa temperatura, o alargamento dos picos, o surgimento de cauda nos picos e a alteração nos tempos de retenção.

Pré-Colunas e Colunas de Retenção

Na cromatografia a gás, uma *pré-coluna* e uma *coluna de retenção* são normalmente constituídas de um capilar de sílica vazio de comprimento variando de 3 a 10 m e são acopladas à parte frontal da coluna cromatográfica capilar. O capilar é silanizado de forma que os solutos não sejam retidos pelas paredes descobertas de sílica. Fisicamente, as pré-colunas e as colunas de retenção são idênticas, embora sejam empregadas com objetivos distintos.

A função de uma **pré-coluna** é acumular substâncias não voláteis que, de outra forma, contaminariam a coluna cromatográfica e degradariam seu desempenho. Periodicamente, devemos cortar o início do capilar da pré-coluna para eliminarmos os resíduos não voláteis acumulados. Devemos cortar um pedaço do início da pré-coluna quando observamos picos com formas irregulares obtidos em uma coluna com a qual vínhamos obtendo picos simétricos até então. É uma boa prática cortar 10-20 cm da pré-coluna toda vez que a seção de entrada de injeção é trocada. Quando o cromatógrafo é controlado por um sistema pneumático eletrônico, devemos nos certificar de que o novo comprimento da pré-coluna entre no software de controle.

Uma **coluna de retenção** é utilizada para melhorar a forma dos picos sob determinadas condições. Se introduzirmos um grande volume de amostra ($> 2 \mu\text{L}$) no modo *sem divisão de fluxo* ou por *injeção direta na coluna* (descritos na próxima seção), microgotículas de solvente líquido podem persistir nessa forma dentro dos primeiros metros da coluna cromatográfica. Solutos que estejam dissolvidos nessas gotículas de solvente são carregados com elas e dão origem a uma série de bandas irregulares. A coluna de retenção possibilita que o solvente evapore antes de entrar na coluna cromatográfica. Normalmente é usado pelo menos 1 m de coluna de retenção por microlitro de solvente injetado. Mesmo pequenos volumes de solventes que possuam polaridade muito diferente da polaridade da fase estacionária podem dar origem a picos dos solutos com formas irregulares. A coluna de retenção ajuda na separação entre soluto e solvente promovendo uma melhora na forma dos picos no cromatograma.

Calculamos o número de pratos, N , com a Equação 22-28 utilizando os tempos de retenção e a largura dos picos. A altura do prato, H , é calculada dividindo-se o comprimento da coluna, L , por N . Não se deve considerar a pré-coluna ou a coluna de retenção para o valor de L , nem para o cálculo de H .¹⁴ Para picos com fator de retenção $k < 5$, a altura do prato pode não ter significado quando se utiliza uma pré-coluna ou uma coluna de retenção.

23-2 Injeção da Amostra¹⁵

A Figura 23-13 mostra uma boa técnica para a injeção de uma amostra líquida em uma coluna cromatográfica por meio de uma seringa. Depois de limpar a seringa várias vezes com

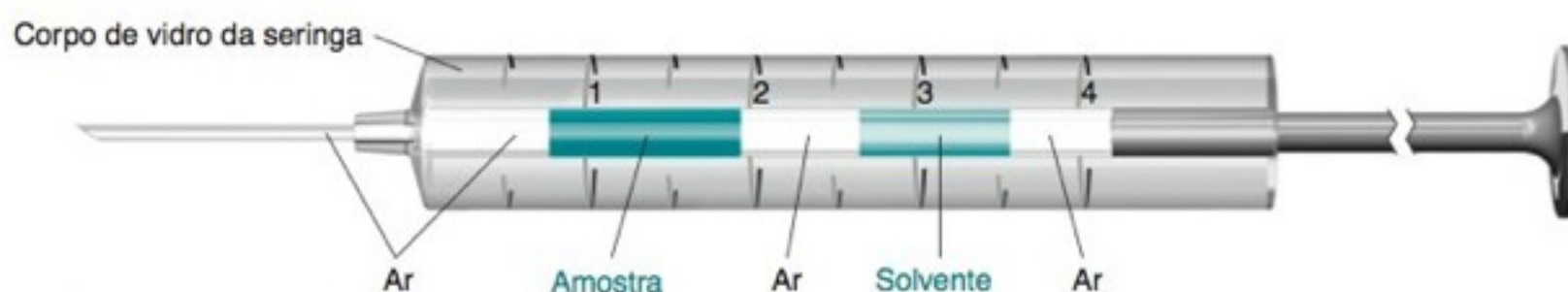


FIGURA 23-13 Técnica de injeção "sanduíche". [Adaptado de J. T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry*, 3rd. ed. (Philadelphia: Lippincott-Raven, 1997).]

Pré-coluna: acumula substâncias não voláteis que poderiam contaminar a coluna cromatográfica.

Coluna de retenção: melhora a forma dos picos através da separação do solvente volátil dos solutos menos voláteis, antes do início da cromatografia.

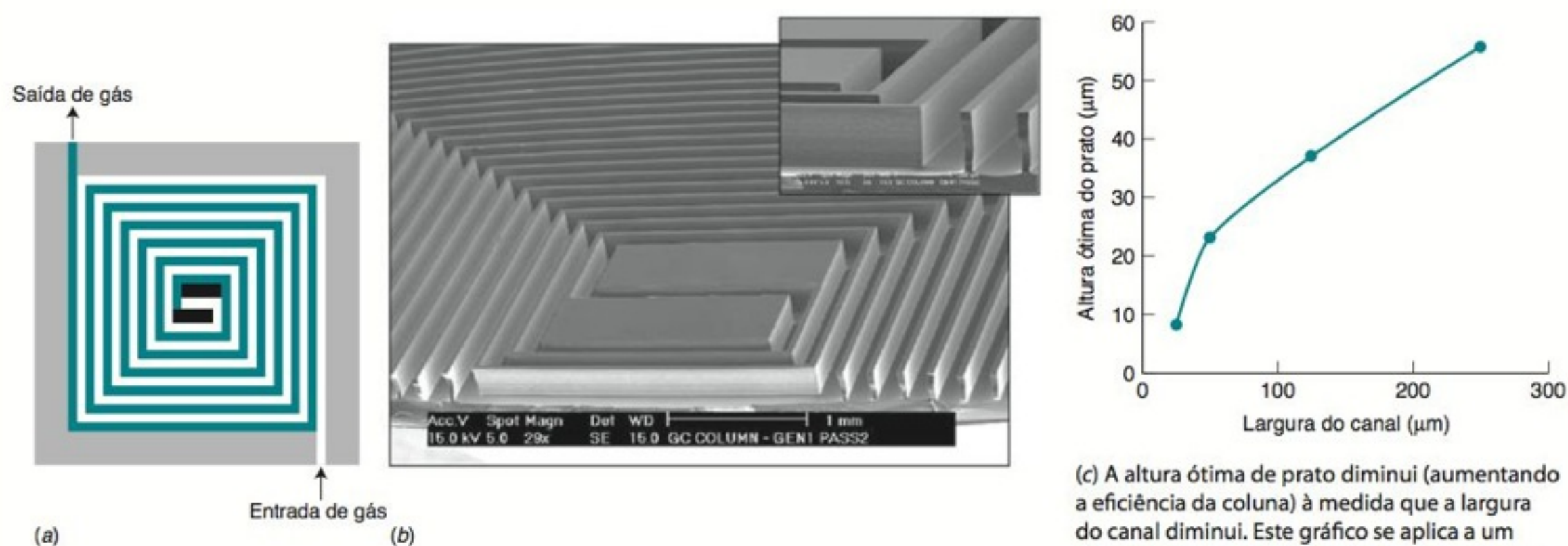
BOXE 23-2 Coluna Cromatográfica em um Chip

A coluna da Figura 23-10 é parte integrante de um instrumento de pequeno tamanho desenvolvido para monitoramento ambiental, diagnóstico médico e ciência forense. Um canal em forma de espiral quadrada de 3 m de comprimento foi inserido em um chip de silício, cujo lado mede 3,2 cm. Na figura *a*, o gás flui dentro da espiral branca e sai pela espiral verde. A conexão entre os dois circuitos é feita no centro da estrutura, mostrada na figura *b*. Uma placa de vidro colado ao topo do chip de silício cria um canal selado para o gás, o qual é recoberto com uma camada de 0,15 μm de espessura de poli(dimetilsiloxano) com ligações cruzadas (Tabela 23-1). O gás de arraste para um chip concebido para pesquisa de campo é o ar, que foi previamente filtrado para remoção de água e de vapores orgânicos.

A eficiência da coluna (número de pratos) aumenta à medida que os canais se estreitam. A figura *c* mostra o efeito da largura do canal sobre a altura ótima do prato. Quanto menor a altura do prato, maior o número de pratos. Quanto mais estreito

for o canal, menor é o tempo necessário para que o soluto se difunda da fase gasosa para a fase móvel, e mais rapidamente o equilíbrio entre as fases é atingido.

Além do alargamento da banda por difusão longitudinal e do tempo finito de equilíbrio (os termos B/u_x e Cu_x na equação de van Deemter, 22-33), o alargamento é criado pelos cantos quadrados (em ângulo reto) quando o gás fora dessa região se desloca em um percurso maior do que o gás que está no canto. Esse problema foi reduzido nas montagens mais recentes pela introdução de cantos curvos no lugar dos cantos retos. Partes do sistema fora da coluna criam um alargamento da banda, que é proporcional à raiz quadrada da velocidade linear — produzindo um termo adicional, Du_x^2 , na equação de van Deemter. Os maiores desafios no desenvolvimento de pequenos cromatógrafos autônomos incluem a fabricação de bombas miniaturizadas de baixa potência, injetores, detectores e um sistema de amostragem de gás que funcione a bateria.



(a) Desenho de uma espiral quadrada. (b) Fluxo de gás em torno do centro de um chip e da estrutura em canal inserida nele (os canais têm 150 μm de largura e 240 μm de profundidade). [De G. Lambertus, A. Elstro, K. Sensenig, J. Potkay, M. Agah, S. Scheuering, K. Wise, F. Dorman e R. Sacks, "Design, Fabrication and Evaluation of Microfabricated Columns for Gas Chromatography", *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2629. Veja também S. Reidy, G. Lambertus, J. Reece e R. Sacks, "High-Performance, Static-Coated Silicon Microfabricated Columns for Gas Chromatography", *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2623.]

(c) A altura ótima de prato diminui (aumentando a eficiência da coluna) à medida que a largura do canal diminui. Este gráfico se aplica a um chip com cantos curvos e não com cantos retos (90°). [Dados de M. A. Zareian-Jahromi, M. Ashraf-Khorassani, L. T. Taylor e M. Agah, "Design, Modeling and Fabrication of MEMS-Based Multicapillary Gas Chromatographic Columns", *J. Microelectromech. Syst.* **2009**, 18, 28.]

solvente, fazemos uma sequência de admissões na seringa: inicialmente ar, depois solvente, novamente ar, então a amostra e finalmente mais ar. Quando a agulha é inserida através de um septo de borracha para dentro da entrada de injeção do cromatógrafo, que está aquecida, a amostra não evapora imediatamente, pois não há nenhuma amostra na agulha. Se houvesse amostra na agulha, os componentes mais voláteis começariam a evaporar e estariam esgotados antes de a amostra ser injetada. A bolha de ar atrás da amostra na seringa evita que a amostra e o solvente se misturem. O solvente retira qualquer amostra que possa estar retida na agulha e a bolha final de ar expelle todo o solvente da agulha. Muitos sistemas automáticos de introdução de amostra propiciam esta injeção em forma de "sanduíche".

Uma entrada de injeção com um revestimento de vidro silanizado é mostrada na Figura 23-14. O gás de arraste conduz a amostra vaporizada da entrada de injeção para dentro da coluna cromatográfica. Para a cromatografia analítica, o volume injetado é normalmente de 0,1-2 μL de amostra líquida. Amostras gasosas são injetadas por meio de seringas especiais, a prova de vazamentos de gás, no mesmo tipo de alça de amostragem usada na cromatografia líquida (Figura 24-18). Resíduos da decomposição das amostras, componentes não voláteis e pedaços da borracha do septo se acumulam no revestimento do vidro, que, por isso, deve ser periodicamente substituído. Próximo à base de alguns revestimentos, emprega-se lã de vidro para reter partículas e produtos de pirólise a fim de que não alcan-

Diferentes tipos de entradas de injeção são concebidos para a execução das injeções com divisão de fluxo, sem divisão de fluxo, diretamente na coluna e também para o uso com microextração de fase sólida.

cem a coluna. O revestimento do vidro deve apresentar uma boa vedação, senão ocorrem vazamentos do gás de arraste. A vida útil do septo de borracha é relativamente pequena, permitindo cerca de 20 injeções manuais. No caso de sistemas automáticos de injeção de amostra, a vida útil do septo aumenta, permitindo ~100 injeções de amostra.

Injeção com Divisão de Fluxo

Se os analitos de interesse constituem mais de 0,1% da amostra, é preferível, normalmente, utilizar-se a **injeção com divisão de fluxo**. Para trabalhos da alta resolução, os melhores resultados são obtidos com a menor quantidade de amostra ($\leq 1 \mu\text{L}$) que pode ser detectada adequadamente — contendo de preferência $\leq 1 \text{ ng}$ de cada componente. Uma injeção completa contém muito material para uma coluna de 0,32 mm de diâmetro ou menos. Uma injeção com divisão de fluxo transfere apenas 0,2-2% da amostra para a coluna. Na Figura 23-14, a amostra é injetada rapidamente ($< 1 \text{ s}$) através do septo dentro da zona de evaporação. A temperatura do injetor é mantida elevada (por exemplo, 350°C) para promover uma evaporação rápida. Um fluxo potente de gás de arraste empurra a amostra através da *câmara de mistura*, onde ocorre a vaporização completa e uma boa mistura. No ponto de divisão, uma pequena fração do vapor entra na coluna cromatográfica, mas a maior parte passa através da válvula de agulha 2 para a saída de rejeito. O regulador de pressão faz com que a válvula de agulha 2 controle a fração de amostra descartada. A proporção da amostra que não chega na coluna é chamada *razão de divisão* e normalmente se situa em uma faixa de 50:1 a 600:1. Após a amostra ter sido completamente eluída da entrada de injeção ($\sim 30 \text{ s}$), a válvula de agulha 2 é fechada e o fluxo de gás de arraste na entrada é correspondentemente reduzido. As análises quantitativas executadas no modo de injeção com divisão de fluxo podem ser inexatas, pois a razão de divisão do fluxo não é reproduzida com precisão a cada corrida cromatográfica.

Uma injeção de $1 \mu\text{L}$ de líquido produz, aproximadamente, $0,5 \text{ mL}$ de volume de gás, que pode preencher a região revestida de vidro na Figura 23-14. Algum vapor pode escapar de volta na direção do septo. Componentes com pontos de ebulição menores evaporam primeiro e são mais fáceis de retornarem que os componentes com pontos de ebulição maiores. A temperatura da entrada de injeção deve ser suficientemente alta para minimizar esse fracionamento da amostra. Entretanto, se a temperatura do injetor for muito alta, pode ocorrer decomposição da amostra. Durante a injeção e a cromatografia, gás para *purga do septo* flui através da válvula de agulha 1, na Figura 23-14, com uma vazão de $\sim 1 \text{ mL/min}$ para remover o excesso de vapores da amostra e os gases que normalmente escapariam pelo septo de borracha aquecido.

Injeção sem Divisão de Fluxo

Para a análise de traços de analitos¹⁶ que constituem menos do que 0,01% da amostra, a **injeção sem divisão de fluxo** é apropriada. É usada a mesma entrada de injeção mostrada na Figura 23-14. No entanto, a região revestida de vidro é um tubo reto, vazio, sem nenhuma câmara de mistura, como mostrado na Figura 23-15. Um grande volume ($\sim 2 \mu\text{L}$) de solução diluída em solvente de baixo ponto de ebulição é injetado lentamente ($\sim 2 \text{ s}$), para dentro da região de admissão, com a saída de divisão fechada. É mantido um pequeno fluxo para purga do septo durante a injeção e a cromatografia para remover quaisquer vapores que escapem da região de admissão. A temperatura do injetor para a injeção sem divisão de fluxo é menor ($\sim 220^\circ\text{C}$) do que para a injeção com divisão, pois a amostra permanece mais tempo na en-

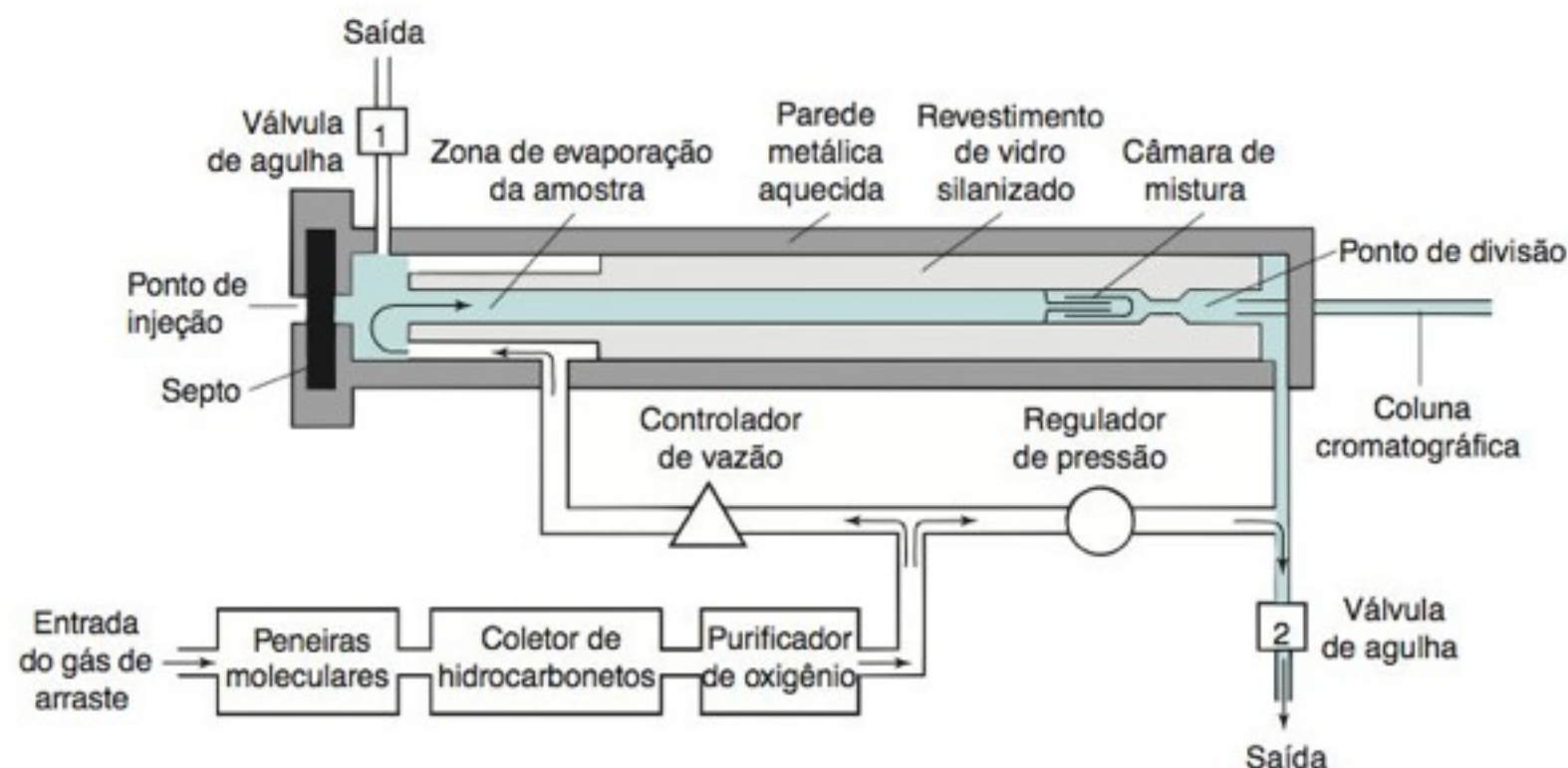
Injeção em colunas capilares:

com divisão de fluxo: é o meio rotineiro para se introduzir pequenos volumes de amostra em colunas capilares

sem divisão de fluxo: é melhor para quantidades traço de solutos com alto ponto de ebulição em solventes com baixo ponto de ebulição

direto na coluna: é melhor para solutos termicamente instáveis e solventes com alto ponto de ebulição; é melhor para análises quantitativas.

FIGURA 23-14 Entrada de injeção para o modo com divisão de fluxo em uma coluna capilar. O revestimento do vidro é lentamente contaminado por resíduos de decomposição das amostras e por constituintes não voláteis, e deve ser substituído periodicamente. Para a injeção sem divisão de fluxo, o revestimento de vidro é apenas um tubo reto, sem a câmara de mistura. Para amostras contaminadas, usa-se a injeção com divisão de fluxo e um material adsorvente pode ser colocado dentro do revestimento de vidro para adsorver os componentes indesejáveis da amostra. A lâ de vidro pode ser colocada próxima ao final do revestimento de vidro de modo que o líquido fora da agulha da seringa seja limpo pela lâ antes de a agulha ser retirada.



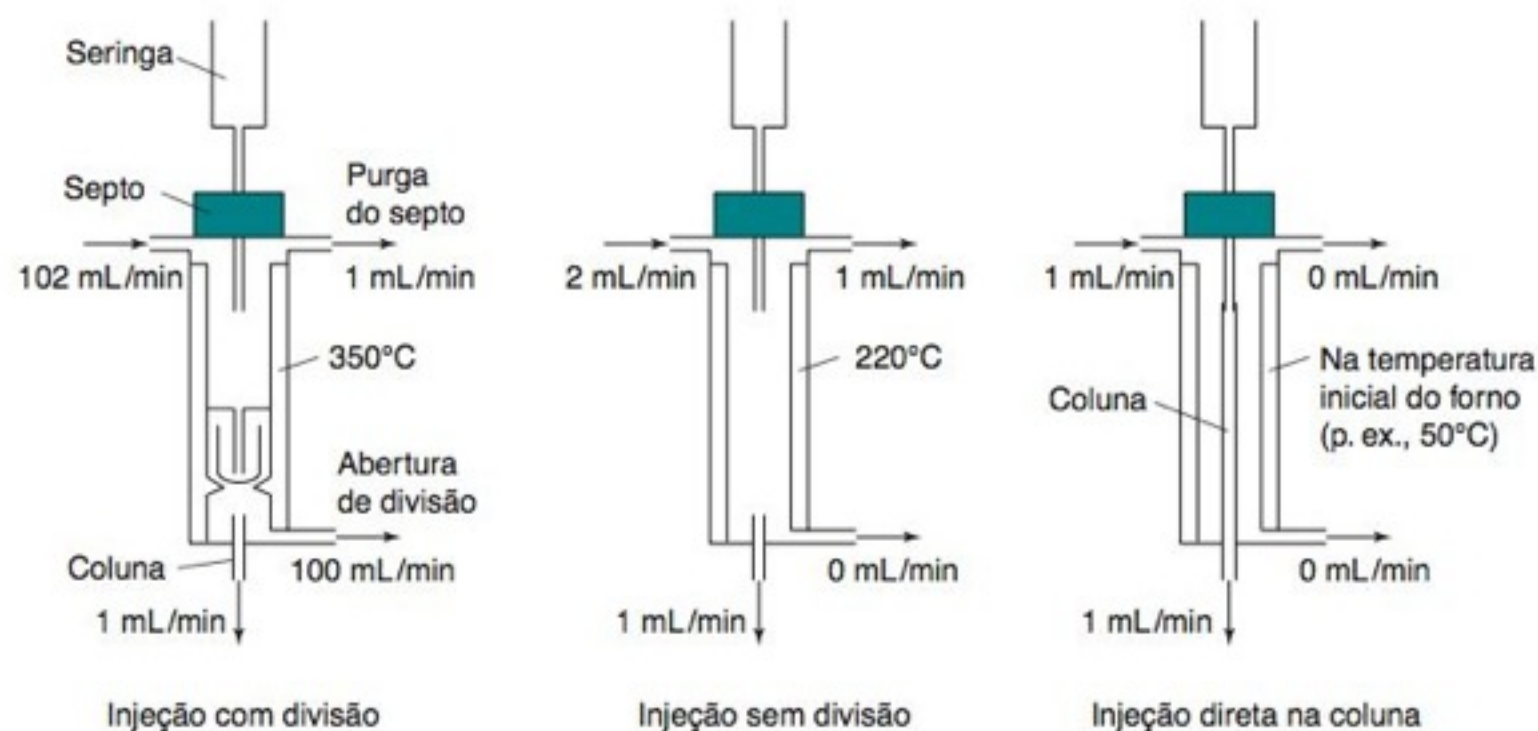


FIGURA 23-15 Condições de injeção típicas para os modos de injeção com divisão de fluxo, injeção sem divisão de fluxo e injeção direta em uma coluna capilar.

trada, e não queremos que ela se decomponha. O tempo de residência da amostra na região revestida de vidro é de ~1 min, pois o gás de arraste passa através da região de admissão na vazão da coluna, que é ~1 mL/min. Na injeção sem divisão de fluxo, ~80% da amostra é aplicada na coluna, e ocorre um pequeno fracionamento durante a injeção.

A temperatura inicial da coluna é ajustada em 40°C *abaixo* do ponto de ebulição do solvente, que, portanto, condensa no início da coluna. À medida que os solutos alcançam lentamente a porção do solvente condensado, eles são aprisionados no solvente em uma banda estreita no início da coluna. Esse **aprisionamento pelo solvente** produz picos cromatográficos finos. Sem o aprisionamento pelo solvente, as bandas não poderiam ser mais finas que o tempo de injeção de 1 min. A cromatografia é iniciada pela elevação da temperatura da coluna para evaporar o solvente aprisionado na cabeça da coluna.

Uma maneira alternativa de condensar os solutos em uma banda estreita no início da coluna é conhecida como **aprisionamento a frio**. Neste caso, a temperatura inicial da coluna é mantida 150°C abaixo dos pontos de ebulição dos solutos de interesse. O solvente e os componentes de baixo ponto de ebulição são eluídos rapidamente, porém os solutos de ponto de ebulição elevado permanecem em uma banda estreita no início da coluna. A coluna é então rapidamente aquecida para iniciar a cromatografia dos solutos de ponto de ebulição elevado. Para os solutos de baixo ponto de ebulição é necessária uma *focalização criogênica*. Neste caso, a temperatura inicial da coluna está abaixo da temperatura ambiente.

A Figura 23-16 apresenta os efeitos dos parâmetros operacionais nas injeções com e sem divisão de fluxo. O experimento A é uma injeção com divisão de fluxo-padrão usando um escoamento potente através da saída de divisão da Figura 23-15. A coluna foi mantida a uma temperatura constante de 75°C. A região de admissão foi purgada rapidamente

Para o aprisionamento pelo solvente, a amostra deve conter 10⁴ vezes mais solvente do que analito e a temperatura da coluna deve ser ajustada a 40°C abaixo do ponto de ebulição do solvente.

Para o aprisionamento a frio, a espessura do filme da fase estacionária tem que ser $\geq 2 \mu\text{m}$.

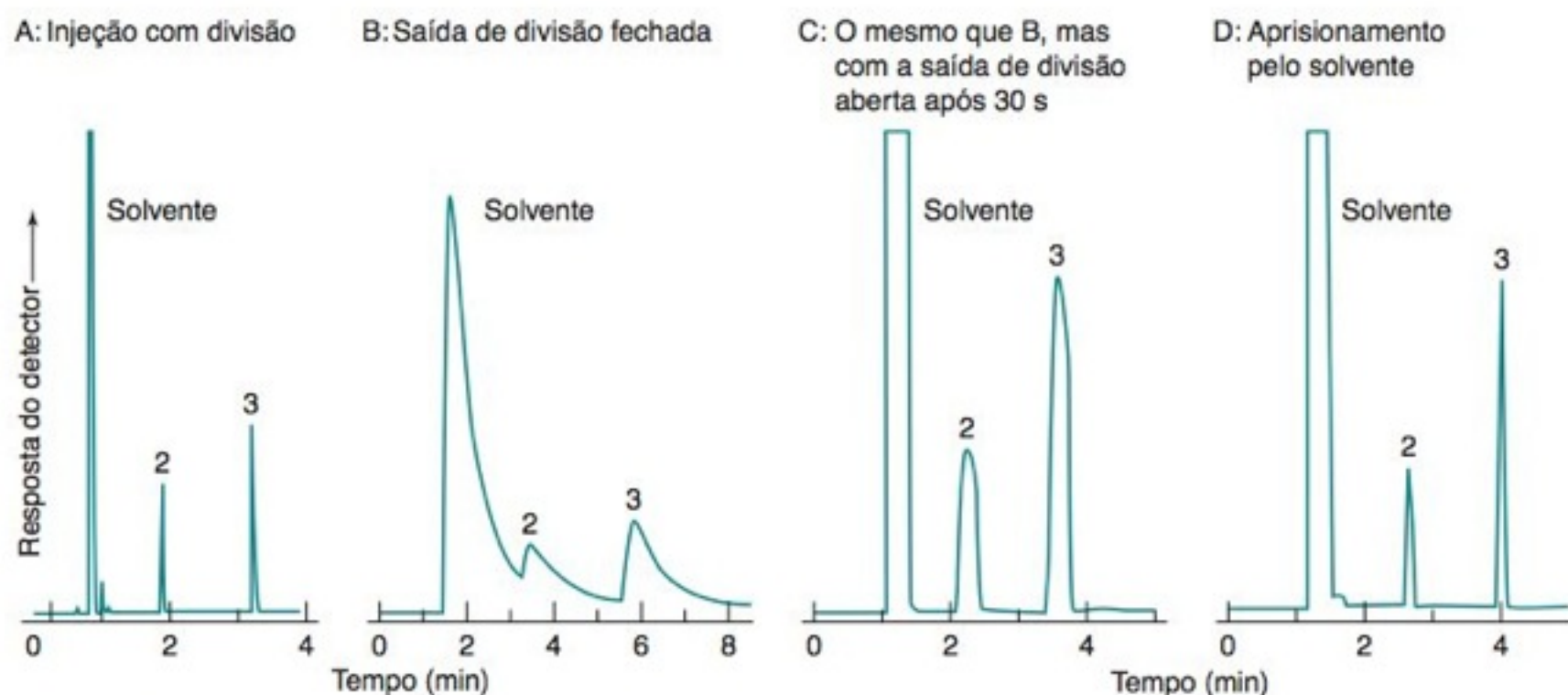


FIGURA 23-16 Injeções com divisão de fluxo e sem divisão de fluxo de uma solução contendo metil isobutil cetona a 1% v/v (p.eb. 118°C) e *p*-xileno a 1% v/v (p.eb. 138°C) em diclorometano (p.eb. 40°C) em uma coluna capilar BP-10 de cianopropil fenil metil silicone, moderadamente polar (0,22 mm de diâmetro \times 10 m de comprimento, espessura do filme = 0,25 μm , temperatura da coluna = 75°C). A escala vertical é a mesma para A, B e C. Em D, as alturas dos sinais devem ser multiplicadas por 2,33 para ficarem na mesma escala de A—C. [De P. J. Marriott e P. D. Carpenter, "Capillary Gas Chromatography Injection", *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, 96.]

pelo gás de arraste, e os picos são muito finos. O experimento B mostra a mesma amostra injetada nas mesmas condições, exceto que a saída de divisão estava fechada. Em seguida, a região de admissão foi purgada lentamente, e a amostra foi injetada na coluna por um longo tempo. Neste caso, os picos são largos e tendem a formar caudas devido ao fato de que uma nova quantidade de gás de arraste se mistura continuamente com o vapor no injetor, tornando-o cada vez mais diluído, mas nunca removendo completamente a amostra do injetor. As áreas dos picos em B são muito maiores do que as de A, pois toda a amostra injetada alcança a coluna em B, enquanto somente uma pequena fração de amostra atinge a coluna em A.

O experimento C é o mesmo que B, mas a saída de divisão foi aberta após 30 s para purgar rapidamente todos os vapores presentes na região de admissão. As bandas no cromatograma C seriam semelhantes às de B, mas as bandas são truncadas após 30 s. O experimento D foi o mesmo que C, exceto que a coluna foi resfriada inicialmente a 25°C para aprisionar o solvente e os solutos no início da coluna. Esta é a condição correta para injeção sem divisão de fluxo. Os picos dos solutos são finos porque os solutos foram aplicados na coluna em uma banda estreita do solvente aprisionado. A resposta do detector em D é diferente de A—C. As áreas reais dos picos em D são maiores do que em A, pois a maior parte da amostra é aplicada na coluna em D e somente uma pequena fração da amostra é aplicada na coluna em A. Para tornarmos o experimento D uma injeção sem divisão de fluxo correta, devemos diluir bastante a amostra.

Injeção Direta na Coluna

A **injeção direta na coluna** é usada para amostras que se decompõem acima de seus pontos de ebulição e é a preferida para a análise quantitativa. A solução é injetada diretamente dentro da coluna sem passar através do injetor aquecido (Figura 23-15). A temperatura inicial da coluna é baixa o suficiente para condensar os solutos em uma zona estreita. O aquecimento da coluna inicia a cromatografia. As amostras estão sujeitas às temperaturas mais baixas possíveis neste procedimento, e ocorre pequena perda de solutos. A agulha de uma seringa-padrão, para a faixa de microlitros, se encaixa dentro da coluna de 0,53 mm de diâmetro, mas esta coluna não dá a melhor resolução. Para colunas de 0,25 a 0,32 mm de diâmetro, que dão a melhor resolução, são necessárias seringas especiais com agulhas finas de sílica.

23-3 Detectores

Para *análise qualitativa*, um espectrômetro de massa (Capítulo 21) pode identificar um pico cromatográfico comparando-se o seu espectro com os espectros presentes em um banco de dados em um computador. Para a identificação espectral de massa algumas vezes são selecionados dois íons proeminentes no espectro de ionização por elétrons. O *íon de quantificação* é usado para a análise quantitativa. O *íon de confirmação* é selecionado para a identificação qualitativa. Por exemplo, é esperado que o íon de confirmação deva ser 65% tão abundante quanto o íon de quantificação. Se a abundância observada não for próxima de 65%, devemos suspeitar que o composto foi identificado erroneamente.

O outro método para identificar um pico consiste em comparar seu tempo de retenção com o de uma amostra autêntica do composto que se suspeita estar presente na amostra desconhecida. A adição-padrão, também **chamada** de *cocromatografia*, é a forma mais confiável de compararmos tempos de retenção. Nesse caso, adicionamos uma amostra autêntica à amostra desconhecida. Se o composto adicionado for idêntico a um dos componentes da amostra desconhecida, então a área relativa daquele pico aumentará. A identificação obtida nessas condições é apenas uma sugestão quando realizada em uma única coluna. Entretanto, o resultado se torna seguro se o procedimento for feito em várias colunas com fases estacionárias diferentes.

A *análise quantitativa* se fundamenta na área de um pico cromatográfico. Na faixa de concentrações de *resposta linear*, a *área de um pico é proporcional à quantidade do componente correspondente àquele pico*. Na maioria dos instrumentos, a área do pico é medida automaticamente por meio de um programa de computador. É necessário critério para traçar as linhas base abaixo dos picos e decidir onde medir a área.¹⁷ Se a área do pico tiver que ser medida a mão e se o pico tem uma forma gaussiana, então a área é

$$\text{área do pico gaussiano} = 1,064 \times \text{altura do pico} \times w_{1/2} \quad (23-2)$$

onde $w_{1/2}$ é a largura a meia altura (Figura 22-9). A análise quantitativa é quase sempre feita adicionando-se à amostra desconhecida uma quantidade conhecida de um *padrão interno* (Seção 5-4). Após medirmos o *fator de resposta*, com misturas-padrão, a equação mostrada na margem ao lado é usada para medir a quantidade presente do analito na amostra desconhecida.

Resposta linear significa que a área do pico é proporcional à concentração do analito. Para picos muito finos, é utilizada a altura do pico no lugar de sua área.

Análise quantitativa com padrão interno:

$$\frac{A_x}{[X]} = F \left(\frac{A_s}{[S]} \right)$$

A_x = área do sinal do analito
 A_s = área do padrão interno
 $[X]$ = concentração do analito
 $[S]$ = concentração do padrão
 F = fator de resposta

TABELA 23-4 Limites de detecção e faixas lineares de detectores de cromatógrafos a gás

Detector	Limite de detecção aproximado	Faixa linear
Condutividade térmica	400 pg/mL (propano)	$>10^5$
Ionização por chama	2 pg/s	$>10^7$
Captura de elétrons	Aproximadamente 5 fg/s	10^4
Fotométrico de chama	<1 pg/s (fósforo)	$>10^4$
	<10 pg/s (enxofre)	$>10^3$
Nitrogênio-fósforo	100 fg/s	10^5
Quimioluminescência de enxofre	100 fg/s (enxofre)	10^5
Fotoionização	25 pg a 50 pg (aromáticos)	$>10^5$
Infravermelho com transformada de Fourier	200 pg a 40 ng	10^4
Espectrometria de massa	25 fg a 100 pg	10^5

FONTE: A maioria dos dados provém de D. G. Westmoreland e G. R. Rhodes, "Detectors for Gas Chromatography", *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1147.

Detector de Condutividade Térmica

No passado, os **detectores de condutividade térmica** eram muito utilizados em cromatografia gasosa, pois são simples e *universais*. Eles respondem a todos os analitos. A condutividade térmica é útil para colunas empacotadas, mas ela é menos sensível do que outros detectores para colunas capilares (Tabela 23-4).

A *condutividade térmica* mede a capacidade de uma substância em transportar calor de uma região quente para uma região fria (Tabela 23-5). O hélio é o gás de arraste mais usado no caso de um detector de condutividade térmica. O hélio tem a segunda maior condutividade térmica entre os gases conhecidos (depois do H_2), de modo que qualquer analito que se misture com o hélio diminui a condutividade térmica do fluxo gasoso. No detector da Figura 23-17, o eluato de uma coluna cromatográfica passa por um filamento de tungstênio-rênio aquecido. Quando o analito emerge da coluna, a condutividade do fluxo gasoso diminui, o filamento torna-se mais quente, sua resistência elétrica aumenta e a diferença de potencial elétrico presente nos terminais do filamento se modifica. O detector mede a variação da diferença de potencial.

É comum dividirmos o gás de arraste em dois fluxos, um através da coluna analítica e o outro através de uma coluna de referência. Cada fluxo passa por um filamento diferente, ou alternadamente por um único filamento. A resistência do filamento da amostra é medida em relação à do filamento da referência. A coluna de referência diminui as diferenças de fluxo quando a temperatura varia. A sensibilidade aumenta com o quadrado da corrente do filamento. No entanto, a corrente máxima recomendada não deve ser ultrapassada a fim de evitar a queima do filamento. O filamento nunca deve permanecer ligado quando o gás de arraste não estiver passando.

Características de um detector de condutividade térmica

- Faixa de resposta linear de 10^5
- H_2 e He propiciam o menor limite de detecção
- A sensibilidade aumenta com
 - o aumento da corrente no filamento
 - a diminuição da vazão
 - a diminuição da temperatura no bloco do detector

TABELA 23-5 Condutividade térmica a 273 K e 1 atm

Gás	Condutividade térmica $J/(K \cdot m \cdot s)$
H_2	0,170
He	0,141
NH_3	0,021 5
N_2	0,024 3
C_2H_4	0,017 0
O_2	0,024 6
Ar	0,016 2
C_3H_8	0,015 1
CO_2	0,014 4
Cl_2	0,007 6

A energia, por unidade de área e por unidade de tempo, fluindo de uma região quente para uma região fria é dada por

$$\text{Fluxo de energia } (J/m^2 \cdot s) = \kappa (dT/dx)$$

onde κ é a condutividade térmica [unidades = $J/(K \cdot m \cdot s)$] e dT/dx é o gradiente de temperatura (K/m). A condutividade térmica está para o fluxo de energia assim como o coeficiente de difusão está para o fluxo de massa.

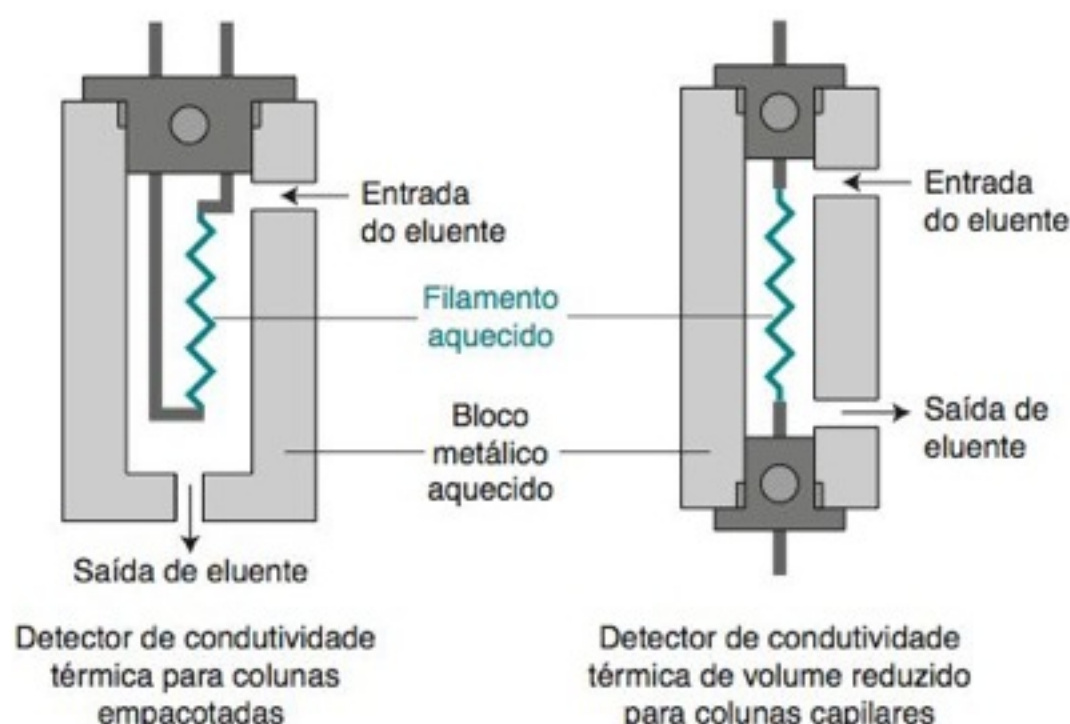


FIGURA 23-17 Detectores de condutividade térmica. [Adaptado de J. V. Hinshaw, "The Thermal Conductivity Detector", *LGC* **2006**, 24, 38.]

A sensibilidade de um detector de condutividade térmica (mas *não* a do detector de ionização de chama, que descreveremos a seguir) é inversamente proporcional à vazão: ele é mais sensível em uma vazão menor. A sensibilidade também aumenta com o aumento das diferenças de temperatura entre o filamento e o bloco vizinho na Figura 23-17. O bloco deve, portanto, ser mantido na menor temperatura possível, que garanta a permanência de todos os solutos no estado gasoso.

Detector de Ionização de chama

Detector de ionização de chama:

- N_2 produz o melhor limite de detecção
- sinal é proporcional ao número de carbonos que são suscetíveis
- limite de detecção 100 vezes melhor do que um detector de condutividade térmica
- faixa de resposta linear de 10^7

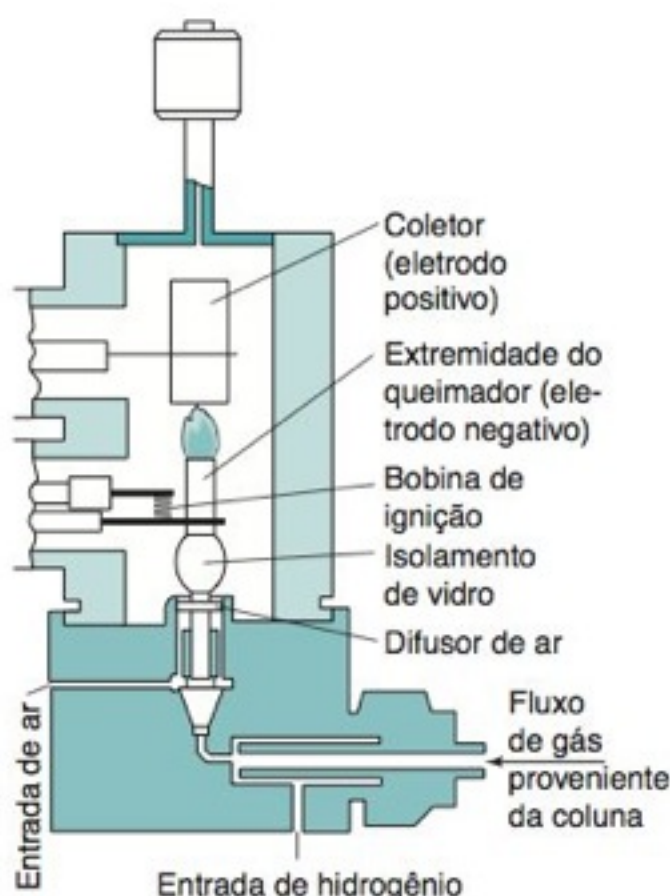


FIGURA 23-18 Detector de ionização de chama. [Cortesia de Varian Associates, Palo Alto, CA.]

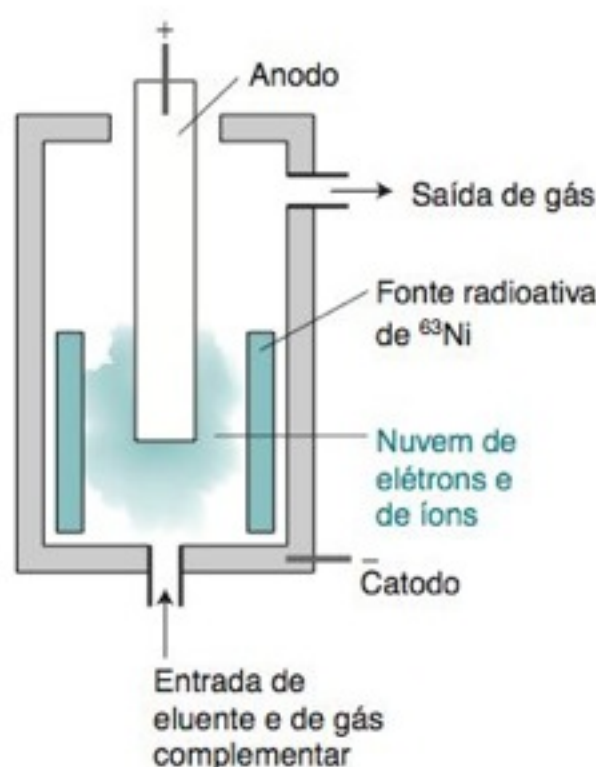
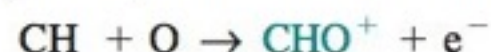


FIGURA 23-19 Detector de captura de elétrons.

No **detector de ionização de chama** na Figura 23-18, o eluato é queimado em uma mistura de H_2 e ar.¹⁸ Os átomos de carbono (exceto aqueles provenientes de carbonilas ou carboxilas) produzem radicais CH ; supõe-se que eles formam íons CHO^+ e elétrons na chama:



Apenas 1 em cerca de 10^5 átomos de carbono produz um íon, mas a produção de íons é proporcional ao número de átomos de carbono suscetíveis que entram na chama. Na ausência de analitos, $\sim 10^{-14}$ A fluem entre a extremidade do queimador e o coletor, que é mantido de +200 a 300 V em relação à extremidade do queimador. Os analitos eluídos produzem uma corrente de $\sim 10^{-12}$ A, que é convertida em diferença de potencial, amplificada, filtrada para remoção de ruídos de alta frequência e, finalmente, convertida em sinal digital.

A resposta aos compostos orgânicos é diretamente proporcional à massa de soluto em cerca de sete ordens de grandeza. O limite de detecção é ~ 100 vezes menor que o do detector de condutividade térmica (Tabela 23-4), e é reduzido em 50% quando se emprega N_2 em vez de He como gás de arraste. Nas colunas capilares, o gás complementar N_2 é adicionado ao eluato com H_2 ou He , antes de entrar no detector. O detector de ionização de chama é suficientemente sensível para o uso em colunas capilares de cromatografia a gás com um pequeno diâmetro interno. Ele é sensível à maioria dos hidrocarbonetos e não apresenta sensibilidade a substâncias que não sejam hidrocarbonetos, como, por exemplo, H_2 , He , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O , NH_3 , NO , H_2S e SiF_4 .

Detector de Captura de Elétrons

A maioria dos outros detectores conhecidos, diferentes dos de ionização de chama e condutividade térmica, respondem somente a certas classes de analitos. O **detector de captura de elétrons** (Figura 23-19) é sensível a moléculas que contenham halogênios, carbonilas conjugadas, nitrilas, nitrocompostos e compostos organometálicos, mas é relativamente insensível a hidrocarbonetos, álcoois e cetonas. O gás de arraste ou o gás complementar deve ser o N_2 ou uma mistura de 5% de metano em argônio. A umidade diminui a sensibilidade. O gás que entra no detector é ionizado por elétrons de alta energia ("raios beta") emitidos de uma lâmina que contém o isótopo radioativo ^{63}Ni . Os elétrons no plasma assim formado são atraídos para um anodo, produzindo uma pequena corrente, que é mantida estável por meio de pulsos de frequência variável aplicados entre o catodo e o anodo. Quando as moléculas do analito, com uma alta afinidade por elétrons, entram no detector, elas capturam alguns dos elétrons, reduzindo com isso a condutividade do plasma. O detector responde variando a frequência dos pulsos de potencial elétrico para manter a corrente constante. A frequência dos pulsos é o sinal do detector. O detector de captura de elétrons é extremamente sensível (Tabela 23-4), com um limite de detecção comparável com os detectores por espectrometria de massa com monitoramento seletivo de íons.

Outros Detectores

O **detector de nitrogênio-fósforo**, também chamado **detector de chama alcalino**, é um detector de ionização de chama modificado, que é especialmente sensível a compostos contendo N e P.¹⁹ Sua resposta a N e P é 10^4 – 10^6 vezes maior que sua resposta ao carbono. É particularmente importante para as análises de medicamentos, pesticidas e herbicidas. Íons, como o NO_2^+ , CN^+ e PO_2^+ , produzidos por esses elementos, quando em contato com uma pérola de vidro contendo Rb_2SO_4 , que se encontra na extremidade do queimador, dão origem a corrente que é medida. O N_2 proveniente do ar é inerte a este detector e não interfere. A pérola de vidro deve ser periodicamente substituída uma vez que o Rb_2SO_4 é consumido. A Figura 23-26 (na próxima seção) mostra um cromatograma obtido com um detector de nitrogênio-fósforo.

Um **detector fotométrico de chama** mede a emissão óptica proveniente do fósforo, enxofre, chumbo, estanho, ou outros elementos selecionados. Quando o eluato passa por uma chama de ar- H_2 , como em um detector de ionização de chama, os átomos excitados emitem radiações características. A emissão do fósforo em 536 nm, ou a emissão do enxofre em 394

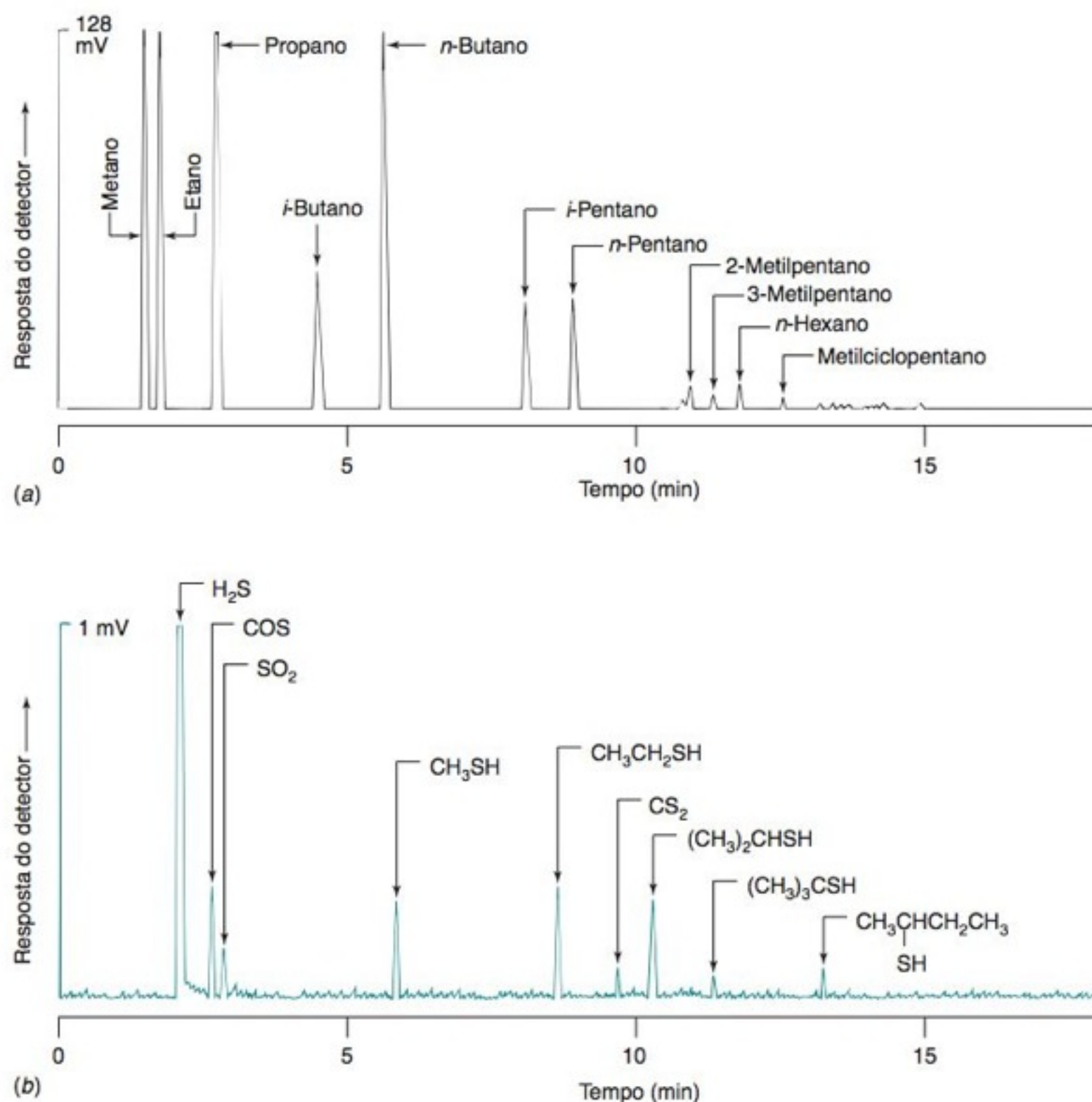


FIGURA 23-20 Cromatogramas obtidos por cromatografia a gás mostrando a presença de compostos sulfurados no gás natural: (a) resposta ao detector de ionização de chama e (b) resposta ao detector quimioluminescente de enxofre. Os compostos organossulfurados estão muito diluídos para serem observados por ionização de chama, e o detector de quimioluminescência de enxofre é insensível aos hidrocarbonetos. [De N. G. Johansen e J. W. Birks, "Determination of Sulfur Compounds in Difficult Matrices", *Am. Lab.*, Fevereiro 1991, p. 112.]

nm, pode ser isolada por um filtro de interferência de banda estreita e detectado por meio de uma fotomultiplicadora.

Um *detector de fotoionização* usa uma fonte na região do ultravioleta de vácuo para ionizar os compostos aromáticos e insaturados, com pequena resposta para hidrocarbonetos saturados ou compostos orgânicos halogenados. Os elétrons, produzidos pela ionização são coletados e medidos.

Um *detector de quimioluminescência de enxofre* capta a exatidão proveniente de um detector de ionização de chama, onde o enxofre presente foi oxidado a SO. Uma mistura deste produto com ozônio forma um estado excitado do SO₂, que emite, ao voltar para o estado fundamental, luz azul e radiação ultravioleta. A intensidade de emissão é proporcional à massa de enxofre eluído, independentemente qual seja a sua origem, e a sensibilidade ao enxofre é 10⁷ vezes maior que a resposta ao carbono (Figura 23-20). Um *detector quimioluminescente para nitrogênio* funciona de maneira semelhante. A combustão do eluato a 1 800°C converte nitrogênio em NO, que então reage com o O₃ para formar um produto quimioluminescente. Novamente, a resposta ao N é 10⁷ vezes maior do que a sensibilidade ao C.

Cromatografia a Gás-Espectrometria de Massa

A espectrometria de massa é um detector sensível que propicia informações tanto de natureza qualitativa quanto quantitativa. Com o *monitoramento seletivo de íons* ou o *monitoramento seletivo de reações* (Seção 21-4), podemos facilmente medir um componente em um cromatograma complexo, onde os compostos estão pouco separados. O monitoramento seletivo de íons diminui o limite de detecção por um fator de 10²-10³ comparado com a varredura de *m/z*, pois mais tempo é gasto na coleta dos íons de interesse no monitoramento seletivo.

A Figura 23-21 ilustra a técnica de **monitoramento seletivo de íons**. O *cromatograma reconstituído a partir de todos os íons*, visto em (a), foi obtido por meio de um equipamento portátil de cromatografia a gás acoplado a um espectrômetro de massa. O equipamento foi especialmente projetado para identificar vazamentos em regiões onde ocorreram acidentes. Foi registrado um total de 1 072 espectros de eluatos em intervalos de tempo iguais entre 1 e 10 min. A ordenada no cromatograma reconstituído a partir de todos os íons é a soma do sinal do detector para todos os valores de *m/z* acima de um determinado valor de

Outros detectores para a cromatografia a gás:

captura de elétrons: halogênios, C=O conjugadas, —C≡N, —NO₂

nitrogênio-fósforo: particularmente sensível a presença de P e N

fotometria de chama: para certos elementos selecionados como P, S, Sn e Pb

fotoionização: para aromáticos e compostos insaturados

quimioluminescência de enxofre: S

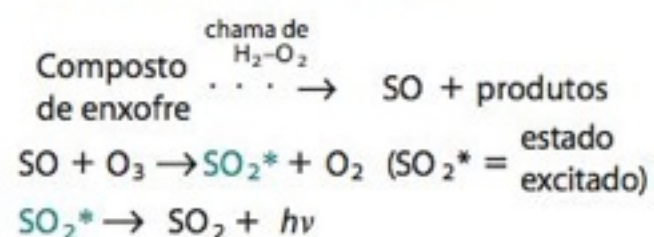
quimioluminescência de nitrogênio: N

emissão atômica: para a maioria dos elementos (seleção individual)

espectrometria de massa: para a maioria dos analitos

espectrometria no infravermelho: para a maioria dos analitos

Reações que se supõem dão origem à quimioluminescência do enxofre



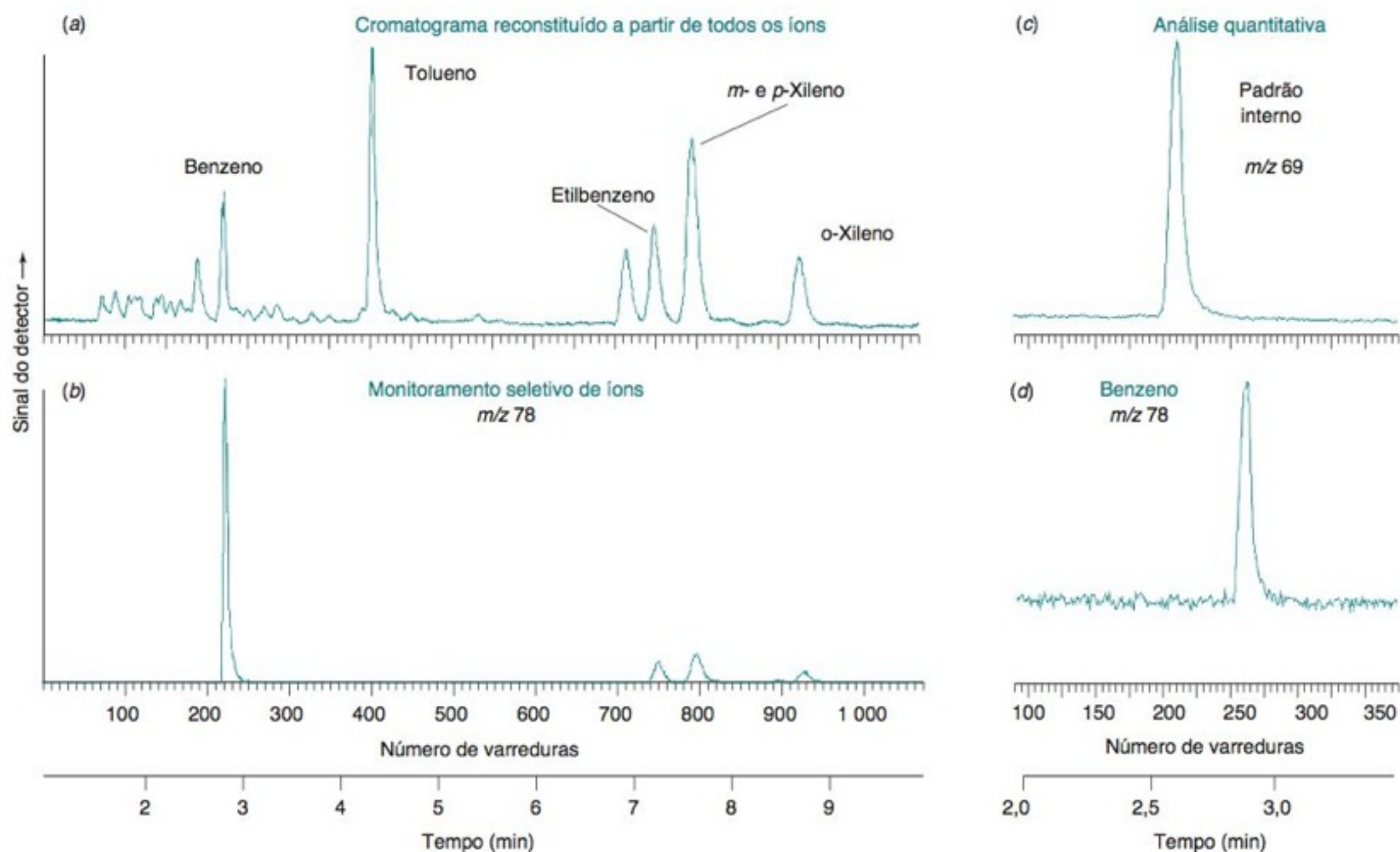


FIGURA 23-21 Monitoramento seletivo de íons em cromatografia a gás-espectrometria de massa. (a) Cromatograma reconstituído a partir de todos os íons de gases de exaustão automotivos, via ionização por elétrons. (b) Monitoramento seletivo de íons em $m/z = 78$. (c e d) Análise quantitativa de benzeno após a adição de um padrão interno com um íon principal em $m/z = 69$. [Cortesia de Inficon, Syracuse, NY.]

corrente selecionada. Ela mede tudo que foi eluído da coluna. O cromatograma em (b), por monitoramento seletivo de íons, foi obtido fixando-se o detector em $m/z = 78$ e medindo apenas esta única massa. Ao passar o tempo todo medindo apenas um íon, a razão sinal/ruído aumenta e o cromatograma é simplificado. Um pico é observado para o benzeno (massa nominal 78 Da) e também picos menores, com tempos de eluição de 7–9 min, correspondendo a derivados do benzeno. Para a análise quantitativa, foi adicionado à mistura um padrão interno com um sinal em $m/z = 69$. Embora esse padrão interno se superponha à região congestionada do cromatograma, no tempo de retenção próximo a 2 min, o cromatograma obtido por monitoramento seletivo de íons, para $m/z = 69$, mostra apenas um único pico, visto em (c). Para determinarmos a quantidade de benzeno presente, comparamos a área do pico em $m/z = 78$ em (d) com a área do pico em $m/z = 69$ em (c).

O **monitoramento seletivo de reações** é ilustrado na Figura 23-22. A parte (a) é o cromatograma reconstituído a partir de todos os íons de um extrato obtido de uma casca de laranja. Para fazer a análise específica para o pesticida fenolsulfotio, o íon precursor com $m/z = 293$, selecionado pelo filtro de massas Q1 na Figura 21-26, é conduzido para a célula de colisão Q2, onde é fragmentado com um pico principal em $m/z = 264$. A parte (b) na Figura 23-22 mostra o sinal do detector em $m/z = 264$ a partir do filtro de massa Q3. Observamos apenas um pico, pois somente uns poucos compostos, além do fenolsulfotio, dão origem a um íon com $m/z = 293$ formando um fragmento em $m/z = 264$. O monitoramento seletivo de reações aumenta a razão sinal/ruído na análise cromatográfica e elimina, praticamente, todas as fontes de interferência.



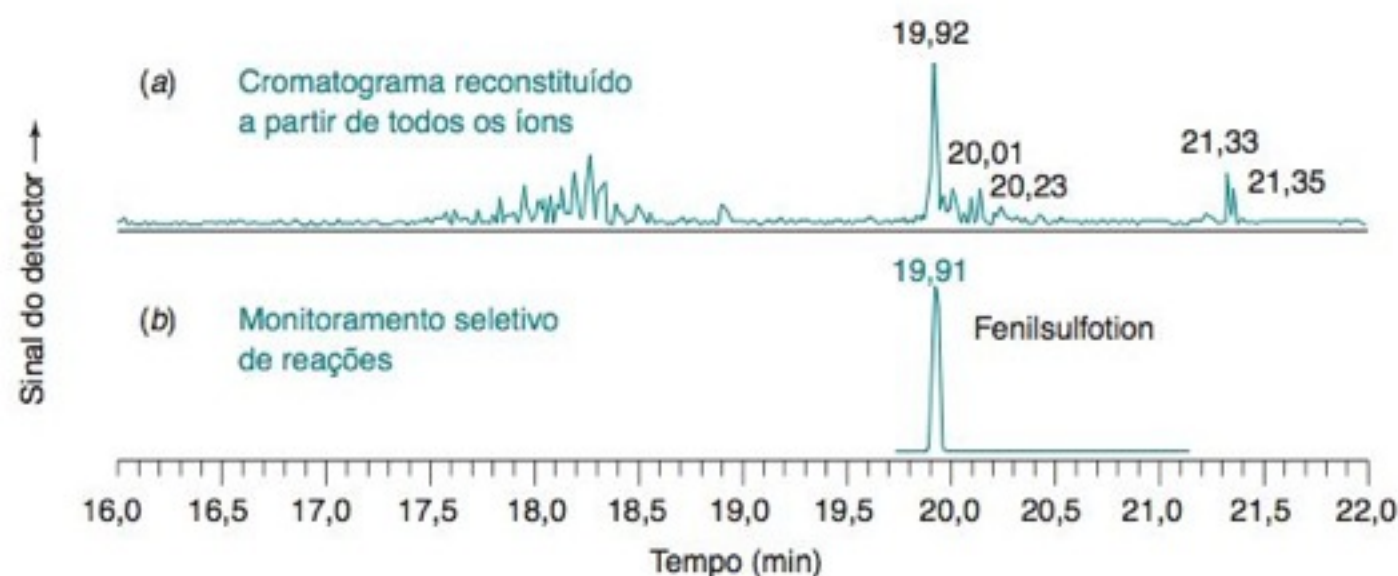


FIGURA 23-22 Monitoramento seletivo de reações em cromatografia a gás-espectrometria de massa. (a) Cromatograma reconstituído a partir de todos os íons do extrato de uma casca de laranja, via ionização por elétrons. (b) Monitoramento seletivo de reações, com o íon precursor, em $m/z = 293$, selecionado pelo filtro de massas Q1 na Figura 21-26, e o íon produto, em $m/z = 264$, selecionado pelo filtro de massas Q3. O cromatograma é um gráfico da intensidade em $m/z = 264$, a partir de Q3, contra o tempo. [Cortesia de Thermo Finnigan GC e GC/MS Division, San Jose, CA.]

Detectores de Plasmas Específicos-Elementos

O eluato de uma coluna cromatográfica pode passar através de um plasma para atomizar e ionizar seus componentes; isso permite analisar elementos selecionados por espectroscopia de emissão atômica ou espectrometria de massa. Um *detector de emissão atômica* direciona o eluato através de um plasma de hélio em uma cavidade de micro-ondas. Todo elemento da tabela periódica produz uma emissão característica que pode ser detectada por um conjunto policromador de fotodiodos (Figura 19-16). A sensibilidade para enxofre com este tipo de detector pode ser 10 vezes maior do que com um detector fotométrico de chama.

O sistema extremamente sensível de plasma acoplado indutivamente-espectrômetro de massa foi descrito na Seção 20-6. A Figura 23-23 mostra 15 pesticidas analisados por cromatografia a gás-plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massa. O eluato foi atomizado e ionizado no plasma. Os íons foram analisados por um espectrômetro de massa que pode monitorar qualquer conjunto de valores m/z . A figura mostra traços de P, S, I, Cl e Br.

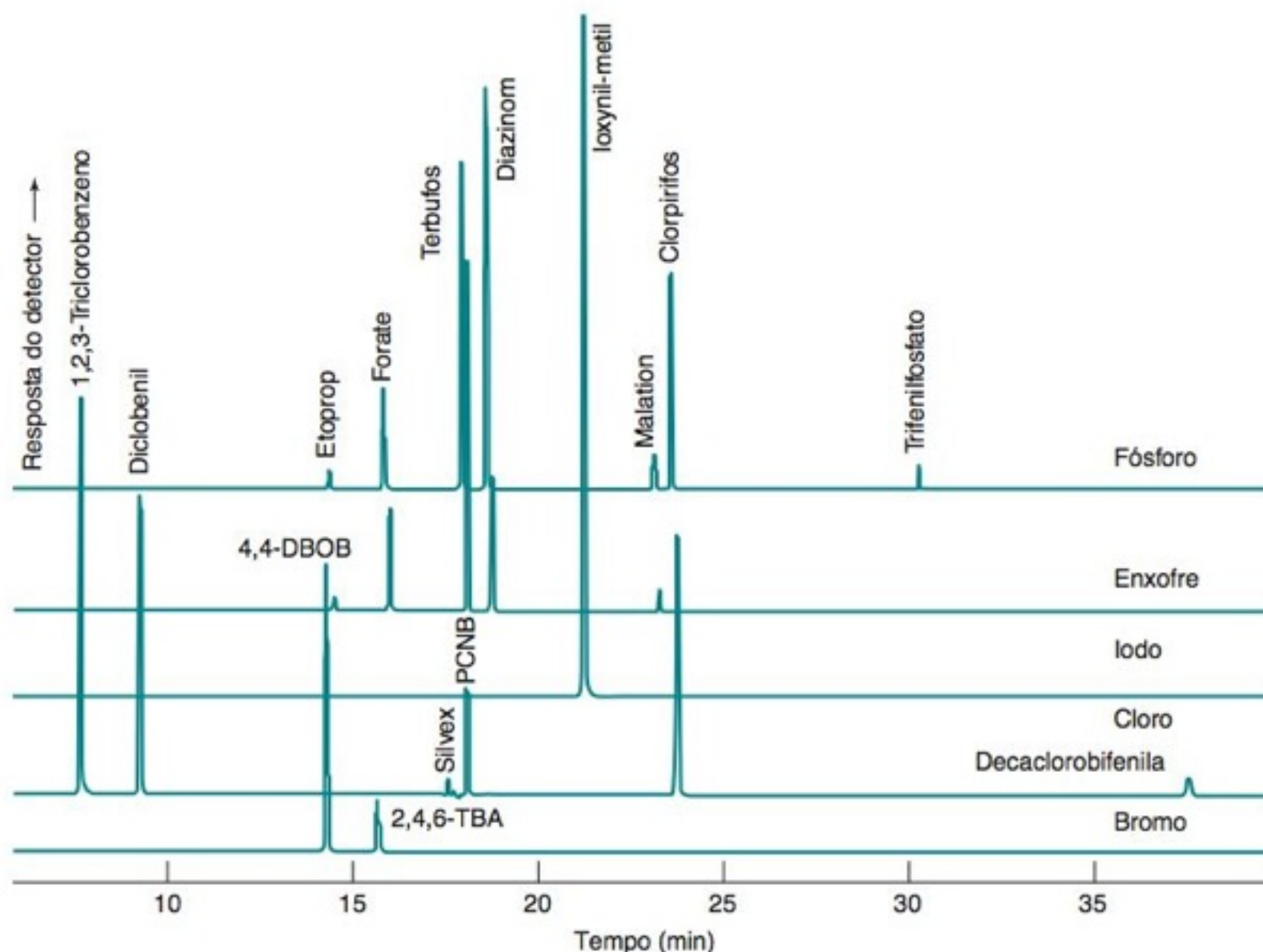


FIGURA 23-23 Cromatogramas de elementos extraídos obtidos por cromatografia a gás-plasma acoplado indutivamente-espectrometria de massa. Cada traço corresponde a apenas um elemento. [De D. Profrock, P. Leonhard, S. Wilbur e A. Prange, "Sensitive, Simultaneous Determination of P, S, Cl, Br e I Containing Pesticides in Environmental Samples by GC Hyphenated with Collision-Cell ICP-MS", *J. Anal. Atom. Spectros.* **2004**, 19, 1.]

23-4 Preparo da Amostra

Exemplo de derivatização:

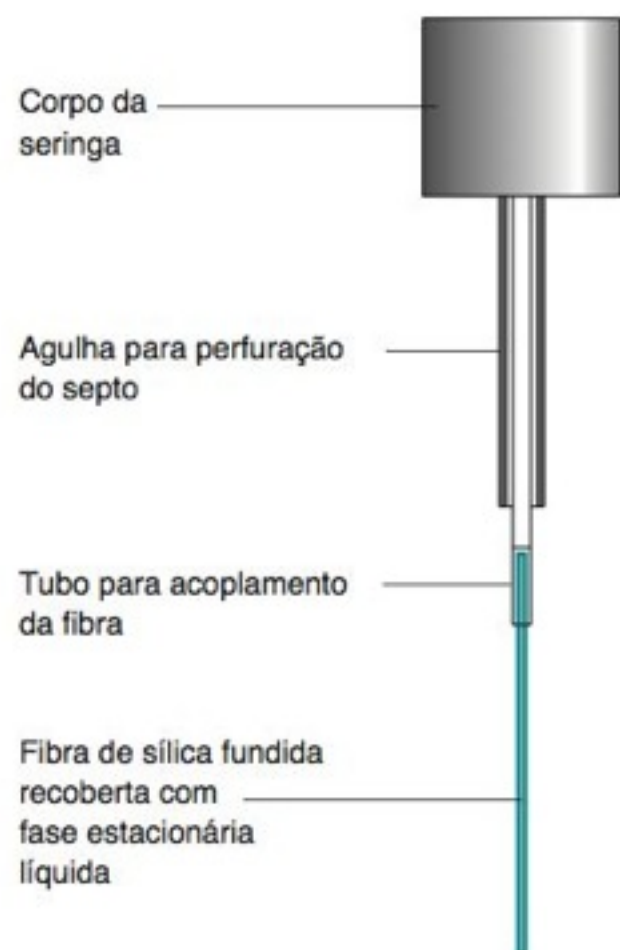
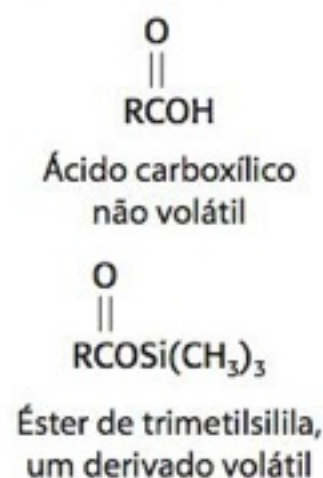


FIGURA 23-24 Seringa para microextração de fase sólida. A fibra de sílica fundida é recolhida para dentro da agulha de aço após a coleta da amostra e quando a seringa é usada para perfurar um septo.

O **preparo da amostra** é o processo de transformação de uma amostra em uma forma que é adequada para a análise. Esse processo pode envolver a extração do analito a partir de uma matriz complexa, a *pré-concentração* de analitos muito diluídos para se obter uma concentração suficientemente alta que possibilite a medida, a remoção ou o mascaramento das espécies interferentes, ou a transformação química (*derivatização*) do analito em uma forma mais conveniente ou mais fácil de ser detectada. O Capítulo 27 é dedicado ao preparo da amostra, de modo que agora descrevemos apenas duas técnicas que são especialmente aplicáveis à cromatografia a gás.

A **microextração em fase sólida** retira compostos presentes em líquidos, no ar, ou até mesmo em sedimentos, sem a utilização de qualquer solvente.²⁰ O componente principal é uma fibra de sílica fundida recoberta com um filme de espessura de 10 a 100 µm de uma fase estacionária semelhante às usadas na cromatografia a gás. A Figura 23-24, mostra a fibra presa à base de uma seringa com uma agulha metálica fixa. A fibra pode se prolongar pela ponta da agulha até ficar totalmente exposta, ou ser recolhida para dentro da agulha. A Figura 23-25 demonstra o processo de exposição da fibra a uma amostra em solução (ou ao espaço gasoso acima do líquido) por um determinado intervalo de tempo, enquanto o meio é agitado e talvez aquecido. É melhor determinar experimentalmente o intervalo de tempo necessário para que a fibra fique saturada com o analito. Após essa determinação, usamos esse intervalo de tempo na extração. Se usarmos tempos menores, a concentração de analito na fibra provavelmente variará de amostra para amostra. Somente uma fração do analito na amostra é extraída para a fibra. Ao extrairmos o espaço gasoso acima de um líquido, a amostra líquida deve ocupar ~2/3 do frasco. As extrações feitas em um espaço gasoso muito grande acima do líquido tendem a ser menos eficientes.

Após a amostragem, a fibra é recolhida e a seringa inserida na entrada de um cromatógrafo a gás equipado com um injetor com diâmetro interno de 0,7 mm. A fibra é estendida dentro da região de admissão aquecida, onde o analito é termicamente dessorvido da fibra por um tempo determinado, no modo de operação sem divisão de fluxo. O analito dessorvido é *aprisionado a frio* (Seção 23-2) na cabeça da coluna, antes do início da cromatografia. Se decorrer um tempo muito grande entre a amostragem e a injeção, a agulha deve ser mantida dentro de um septo, de modo a isolar a fibra do contato com a atmosfera. A Figura 23-26 mostra um cromatograma de substâncias usadas como armas químicas, que atuam no sistema nervoso, e que foram isoladas da água do mar por microextração de fase sólida e detectadas com um detector de nitrogênio-fósforo. O cromatograma é ilusoriamente simples, pois o detector utilizado responde somente a compostos que contêm N e P.



FIGURA 23-25 Amostragem por microextração de fase sólida e dessorção do analito a partir de uma fibra recoberta em um cromatógrafo a gás. [Adaptado do catálogo da Supelco Chromatography Products, Bellefonte, PA.]

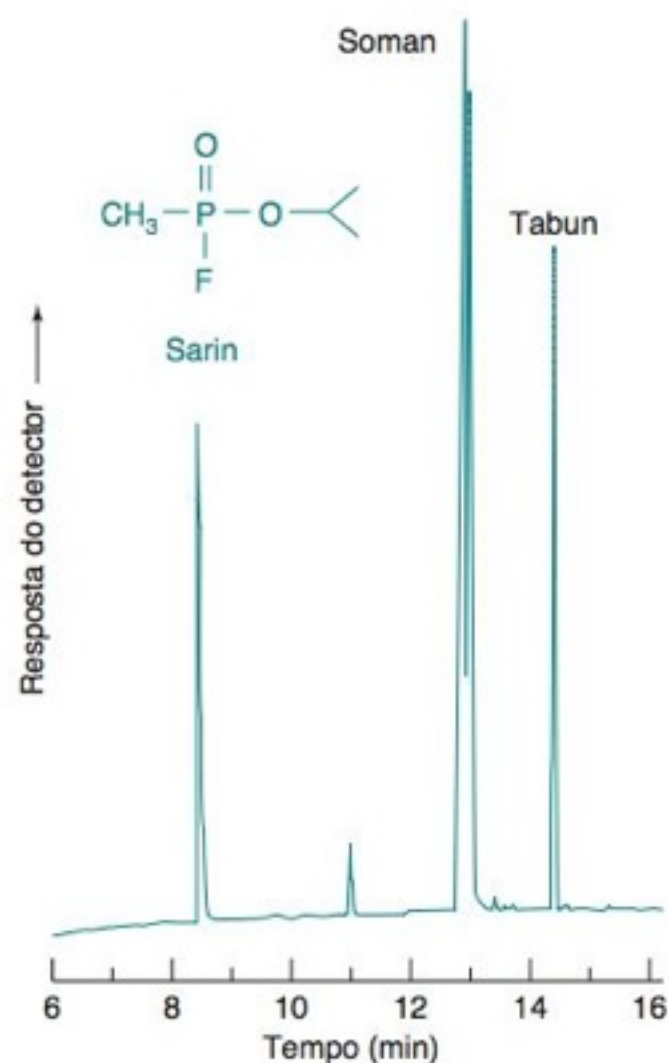


FIGURA 23-26 Cromatograma, obtido por cromatografia a gás, de substâncias que atuam no sistema nervoso, onde a amostra foi obtida a partir de água do mar por microextração de fase sólida durante 30 min. A água do mar, antes da extração, sofreu uma adição padrão de 60 nL de cada agente por litro (60 ppb por volume). A fibra tinha um revestimento de um copolímero (dimetilsiloxano/divinilbenzeno) com uma espessura de 65 μm . O detector de nitrogênio-fósforo tinha um limite de detecção de 0,05 ppb. Os analitos foram dessorvidos da fibra por 2 min, a 250°C, no modo de operação sem divisão de fluxo no injetor. A temperatura da coluna foi de 30°C durante a dessorção e aumentada a uma velocidade de 10°C/min durante a cromatografia. A coluna tinha 0,32 mm \times 30 m com um revestimento de 1 μm de (fenil)_{0,05}(metil)_{0,95}polisiloxano. A substância Soman aparece como um pico dividido, pois ela tem dois isômeros. [De H.-Å. Lakso e W. F. Ng, "Determination of Chemical Warfare Agents in Natural Water Samples by Solid-Phase Microextraction", *Anal. Chem.* **1997**, 69, 1866.]

Na microextração de fase sólida, a massa de analito (m , μg) absorvida na fibra recoberta é

$$\text{Massa do analito extraído: } m = \frac{KV_f c_0 V_s}{KV_f + V_s} \quad (23-3)$$

onde V_f é o volume do filme que recobre a fibra, V_s é o volume de solução que está sendo extraída e c_0 é a concentração inicial ($\mu\text{g/mL}$) de analito na solução que está sendo extraída. K é o coeficiente de partição do soluto entre o filme e a solução: $K = c_f/c_s$, onde c_f é a concentração do analito no filme e c_s é a concentração do analito na solução. Se extrairmos um grande volume de solução, tal que $V_s \gg KV_f$, então a Equação 23-3 se reduz a $m = KV_f c_0$. Ou seja, a massa extraída é proporcional à concentração do analito em solução. Para uma análise quantitativa, podemos construir uma curva de calibração extraindo soluções com concentrações conhecidas. Alternativamente, padrões internos e adições-padrão são úteis para a microextração de fase sólida.

A **extração por sorção sob agitação** é muito parecida com a microextração em fase sólida, mas é cerca de 100 vezes mais sensível para a análise de traços.²¹ Uma barra de agitação magnética, inserida em um recipiente fino de vidro, é recoberta com uma camada de 0,5-1,0 mm de espessura de um sorbente como o poli(dimetilsiloxano) — o mesmo composto usado como fase estacionária apolar em colunas de cromatógrafos a gás. O agitador magnético é colocado em uma amostra líquida aquosa como suco de frutas, vinho, urina ou plasma sanguíneo, e agitado durante 0,5-4 h para absorção de analitos hidrofóbicos. A massa do analito extraído é fornecida pela Equação 23-3, mas o volume do sorbente (V_f) aumenta de ~0,5 μL na microextração em fase sólida para 25-125 μL na extração por sorção sob agitação. Desse modo, de 50 a 250 vezes mais analito é extraído com o agitador magnético. Após a extração, o agitador magnético é tocado por um tecido para remover gotículas de água, pode ser rinsado com alguns mililitros de água, e então colocado em um *tubo de dessorção térmica*. A dessorção é normalmente conduzida aquecendo o tubo a 250°C por 5 min sob fluxo de gás de arraste. Os analitos voláteis são coletados por aprisionamento a frio e então separados por cromatografia a gás. Analitos em concentrações da ordem de partes por bilhão ou ainda menos podem ser determinados usando o método da adição-padrão, padrões isotópicos internos ou uma curva de calibração construída com a mesma matriz.

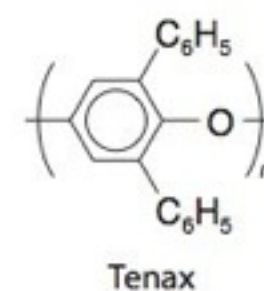
A **purga e aprisionamento** é um método para remoção de analitos voláteis de líquidos ou de sólidos (como, por exemplo, lençóis freáticos ou solos), concentração dos analitos e introdução em um cromatógrafo a gás. Ao contrário da microextração de fase sólida, que remove somente uma certa quantidade de analito da amostra, o objetivo na purga e aprisionamento é remover 100% do analito presente. A remoção quantitativa de analitos polares a partir de matrizes polares pode ser uma tarefa difícil.

A Figura 23-27 mostra um dispositivo para a determinação de componentes voláteis em bebidas carbonatadas do tipo cola. O gás de purga, hélio, é borbulhado no refrigerante, contido no frasco da amostra, por meio de uma agulha de aço. A amostra é aquecida a 50°C para facilitar a evaporação dos analitos. O gás de purga, que sai do frasco da amostra,

Barra agitadora para sorção



[Cortesia de Gerstel, Inc., Linthicum, MD.]



Através de experimentos de controle, feitos separadamente, estabelecemos o tempo e a temperatura que são necessários para a purga de 100% do analito presente em uma amostra.

passa por um tubo de adsorção contendo três camadas de compostos adsorventes, ordenados em uma força crescente de adsorção. Por exemplo, o adsorvente moderado pode ser um fenilmetilpolissiloxano apolar, seguido de um adsorvente mais forte, que pode ser o polímero Tenax, e, por fim, o adsorvente mais forte de todos, que pode ser constituído por peneiras moleculares de carbono.²²

Durante o processo de purga e aprisionamento, o gás flui através do tubo adsorvente na Figura 23-27, da extremidade A até a extremidade B. Após purgar todo analito para dentro do tubo de adsorção, o fluxo de gás é invertido indo de B para A, purgando a armadilha de aprisionamento, a 25°C, para remover o máximo possível de água ou de outro solvente dos adsorventes. A saída A do tubo de adsorção é então conectada à entrada de injeção de um cromatógrafo a gás, que opera no modo sem divisão de fluxo, e a armadilha de aprisionamento é aquecida a ~200°C. Os analitos dessorvidos fluem para dentro da coluna cromatográfica, onde eles são concentrados pelo aprisionamento a frio. Após a dessorção completa a partir da armadilha de aprisionamento, a coluna cromatográfica é aquecida para iniciar o processo de separação.

Dessorção térmica é um método para liberar compostos voláteis presentes em amostras sólidas. Uma massa conhecida de amostra é colocada em um tubo de aço ou vidro, onde é fixada com auxílio de lã de vidro. A amostra assim acondicionada é purgada com gás de arraste para remoção de O₂. O gás da purga é descartado para a atmosfera, para que não entre na coluna cromatográfica. Após a purga, o tubo de dessorção é então conectado à coluna cromatográfica e aquecido para a liberação das substâncias voláteis, que são coletadas por *aprisionamento a frio* no início da coluna. A coluna é então rapidamente aquecida para dar início à cromatografia.

23-5 Desenvolvimento de Métodos em Cromatografia a Gás

Ordem das decisões:

1. objetivo da análise
2. preparação da amostra
3. detector
4. coluna
5. injeção

Dada a complexidade da escolha dos diversos parâmetros na cromatografia a gás, existiria alguma forma racional de escolhermos um procedimento para um determinado problema? Em geral, existem muitas soluções satisfatórias. Nesta seção discutimos algumas orientações de caráter geral para a seleção de um método a ser utilizado. A ordem em que as decisões devem ser tomadas deve considerar (1) o objetivo da análise, (2) a preparação da amostra, (3) o tipo de detector, (4) o tipo de coluna e (5) o procedimento de injeção.²³

Objetivo da Análise

Qual a finalidade da análise? É a identificação qualitativa dos componentes em uma mistura? Necessitamos de uma separação completa com alta resolução de todos os constituintes presentes ou apenas necessitamos uma boa resolução em uma dada região do cromatograma? Podemos sacrificar a resolução para diminuirmos os tempos de análise? Precisamos de uma análise quantitativa de um ou de vários componentes? Precisamos de alta precisão? Os analitos estão presentes em uma concentração adequada ou necessitamos de pré-concentração ou de um detector muito sensível para a análise em nível de ultratrazo? Quanto pode custar a análise? Cada um desses fatores leva a escolhas bem definidas durante a seleção das técnicas a serem utilizadas.

Preparação da Amostra

Impurezas na amostra? Retire as impurezas!

Para uma cromatografia bem-sucedida de uma amostra complexa é necessário purificarmos a amostra, tanto quanto possível, antes que ela chegue à coluna. Na Seção 23-4 descrevemos a microextração de fase sólida, a extração por sorção sob agitação, a purga e aprisionamento e a dessorção térmica como métodos para isolar componentes voláteis de matrizes complexas. Outros métodos que podem ser utilizados, a maioria dos quais são descritos no Capítulo 27, incluem a extração em fase líquida, a extração com fluido supercrítico e a extração de fase sólida. Essas técnicas permitem isolar os analitos desejados de substâncias interferentes e podem concentrar analitos diluídos até níveis detectáveis. Se não purificarmos previamente as amostras, os cromatogramas podem conter uma grande “floresta” de picos, que não se encontram devidamente resolvidos, e as substâncias não voláteis irão arruinar a coluna cromatográfica, que é um componente que costuma ser caro.

Escolha do Detector

A próxima etapa é a escolha do detector para a cromatografia. Precisamos ter informações a respeito de todas as substâncias na amostra ou queremos um detector específico para um dado elemento químico ou uma determinada classe de compostos?

O detector que se adapta à grande maioria dos problemas na cromatografia capilar é um espectrômetro de massa. O detector de ionização de chama é provavelmente o mais popular, mas ele responde principalmente a hidrocarbonetos e a Tabela 23-4 mostra que ele não é tão sensível como os detectores por captura de elétrons, nitrogênio-fósforo ou quimioluminescência. O detector de ionização de chama necessita que a amostra contenha ≥ 10 ppm de cada analito para injeção com divisão de fluxo. O detector de condutividade térmica responde a todas as classes de compostos, mas não é muito sensível.

Os detectores com sensibilidade suficiente para a análise no nível de ultratrazo respondem apenas a um grupo limitado de analitos. O detector de captura de elétrons é específico para moléculas contendo halogênios, nitrilas, nitrocompostos e carbonilas conjugadas. Para injeção com divisão de fluxo, a amostra deve ter ≥ 100 ppb de cada analito para que se possa usar um detector de captura de elétrons. Um detector de fotoionização pode ser específico para compostos aromáticos e insaturados. O detector de nitrogênio-fósforo tem a resposta aumentada para compostos que contêm qualquer um desses dois elementos, mas também responde a hidrocarbonetos. Os detectores por quimioluminescência de enxofre e nitrogênio respondem cada um a apenas um elemento. Os detectores fotométricos de chama são específicos para elementos selecionados, como S, P, Pb ou Sn. Um desses detectores seletivos pode ser escolhido para simplificar o cromatograma por não responder a tudo que é eluído (como na Figura 23-23). O detector de espectrometria de massa como monitoramento seletivo de reação (Figura 23-22) é um excelente modo de analisar um analito de interesse em uma amostra complexa.

Se for necessária informação qualitativa para identificação dos eluatos, detectores por infravermelho ou por espectrometria de massa são boas escolhas. O detector de infravermelho, bem como o detector de condutividade térmica, não é suficientemente sensível para uso com colunas capilares estreitas e de alta resolução.

Selecionando a Coluna

As escolhas básicas são a fase estacionária, o diâmetro e o comprimento da coluna, e a espessura da fase estacionária. Uma fase estacionária apolar, na Tabela 23-1, é a mais útil. Uma fase estacionária com polaridade intermediária permitirá fazer a maioria das separações que uma coluna apolar não consegue. Para compostos altamente polares, pode ser necessária uma coluna fortemente polar. Isômeros ópticos e isômeros geométricos intimamente relacionados necessitam de fases estacionárias especiais para a separação.

A Tabela 23-6 mostra que existem apenas algumas poucas combinações adequadas de diâmetro da coluna e de espessura de filme. As colunas mais estreitas produzem a maior resolução. As colunas estreitas com revestimento fino são especialmente úteis para a separação de misturas de compostos de alto ponto de ebulição, que são retidos muito fortemente em colunas com filme espesso. Tempos de retenção menores proporcionam análises mais rápidas. Entretanto, as colunas estreitas e com revestimento fino possuem uma capacidade de amostra muito pequena, necessitam de detectores com alta sensibilidade (o detector de ionização de chama pode não ser adequado), não têm boa retenção para compostos de baixo ponto de ebulição e podem se deteriorar devido à exposição de sítios ativos na superfície da sílica.

As colunas estreitas com filme espesso na Tabela 23-6 proporcionam um bom compromisso entre a resolução e a capacidade de amostra. Elas podem ser usadas com a maioria dos detectores (exceto geralmente os por condutividade térmica) e com compostos de alta volatilidade. Os tempos de retenção são maiores do que os das colunas de filme fino. As colunas com maiores diâmetros com filme espesso são necessárias para permitir o uso dos detectores por condutividade térmica e por infravermelho. Elas têm alta capacidade de amostra e podem aceitar compostos altamente voláteis, mas produzem uma baixa resolução e tempos de retenção maiores.

Se uma determinada coluna é adequada para a maioria dos requisitos, mas não proporciona resolução suficiente, podemos então usar uma coluna mais estreita do mesmo tipo (Equação 22-35b). Para obter tempos de retenção similares para o mesmo comprimento de coluna, a espessura da fase estacionária deve ser reduzida proporcionalmente ao diâmetro. Um diâmetro de coluna de 0,15 mm é razoável para maximizar a resolução sem que seja necessário um outro cromatógrafo a gás concebido para o trabalho com colunas mais estreitas.²⁴

Duplicando o comprimento da coluna, dobra o número de pratos e, de acordo com a Equação 22-30, aumenta a resolução em $\sqrt{2}$ vezes. Esta não é necessariamente a melhor forma de se aumentar a resolução, pois ela dobra o tempo de retenção. O uso de uma coluna mais estreita aumenta a resolução sem prejudicar o tempo de retenção. Selecionando outra fase estacionária, muda-se completamente o fator de separação (γ na Equação 22-30), o que pode resolver os componentes de interesse.

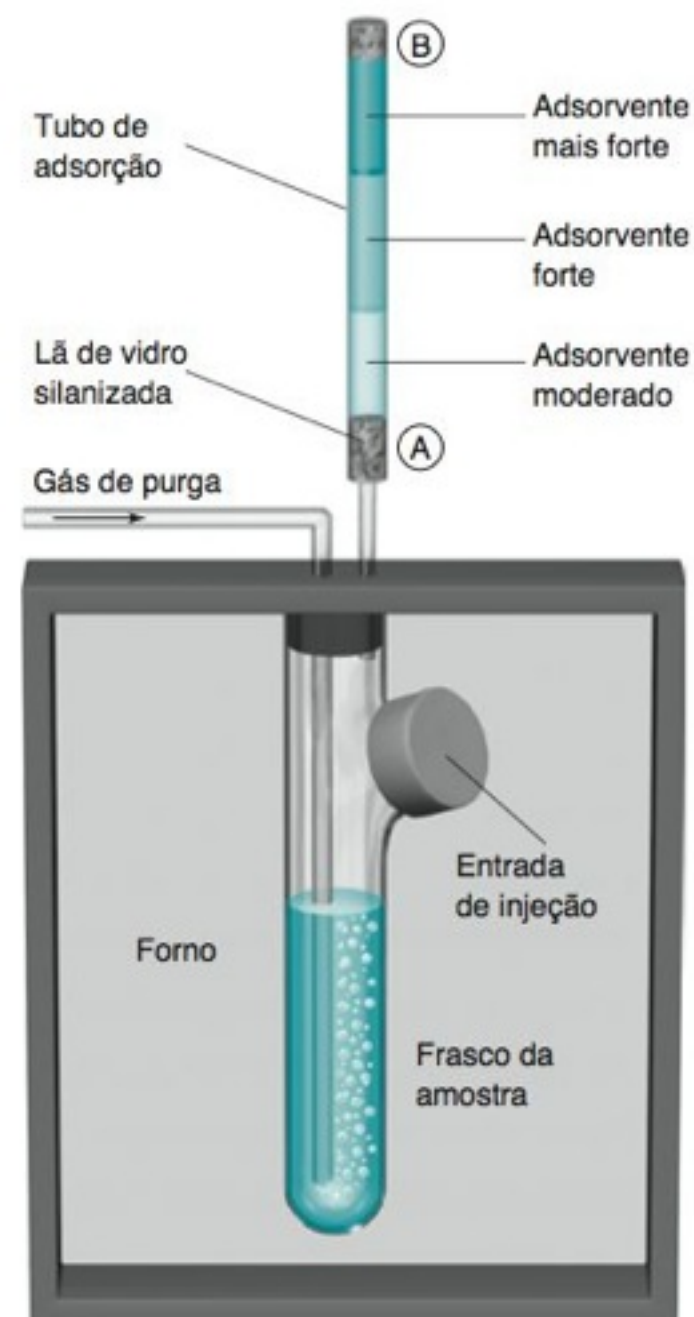





FIGURA 23-27 Dispositivo de purga e aprisionamento para a extração de substâncias voláteis de um líquido ou sólido através de um fluxo de gás.

Para melhorar a resolução, usamos uma

- coluna mais longa
- coluna mais estreita
- fase estacionária diferente

TABELA 23-6 Comparação entre as colunas de cromatografia a gás²³

			
Descrição	Estreita com filme fino	Estreita com filme espesso	Diâmetro grande com filme espesso
Diâmetro interno	0,10–0,32 mm	0,25–0,32 mm	0,53 mm
Espessura do filme	~0,2 µm	~1,2 µm	~2,5 µm
Vantagens	Alta resolução Análise de traço Separações rápidas Baixas temperaturas Eluição de compostos com alto p.eb.	Boa capacidade Boa resolução (4 000 pratos/m) Fácil de usar Retém compostos voláteis Boa para a espectrometria de massa	Alta capacidade (100 ng/soluto) Boa para detectores por condutividade térmica e infravermelho Técnicas de injeção simples
Desvantagens	Baixa capacidade (≤ 1 ng por soluto) Necessita de detector de alta sensibilidade (não pode ser por espectrometria de massa) Atividade superficial da sílica exposta	Resolução moderada Longo tempo de retenção para compostos com alto p.eb.	Baixa resolução (500–2 000 pratos/m) Longos tempos de retenção para compostos com alto p.eb.

Para aumentar a velocidade da análise sem perda de resolução, pode-se optar por uma coluna menor e mais estreita. Outro meio de reduzir o tempo de retenção sem sacrificar a resolução é mudar o gás de arraste de He para H₂ e elevar a vazão por um fator de 1,5 a 2 (Figura 23-11).

Se medirmos a resolução de alguns poucos componentes-chave de uma mistura em um número pequeno de condições, existem softwares comerciais que otimizam as condições (por exemplo a programação de temperatura e pressão) para a melhor separação.²⁵

A Figura 23-28 sugere limites superior e inferior de massa do analito para diversas colunas e detectores. A abscissa mostra a massa de um dado analito que chega à coluna ou ao detector. Um volume típico de amostra líquida injetada é 1 µL, contendo uma massa de 1 mg. Se a concentração do analito é 1 ppm, a massa de analito em 1 µL é 10⁻⁹ g = 1 ng. Uma linha vertical em 10⁻⁹ g se situa na zona operacional de todas as colunas e de quatro dos detectores. A massa de amostra é pequena demais para o detector de condutividade térmica, grande demais para o detector por captura de elétrons, e está perto do limite superior para o monitoramento seletivo de íons. Para uma injeção com divisão de fluxo na razão 100:1, a massa de analito introduzida na coluna deve ser 100 vezes menor, ou seja, 10⁻¹¹ g. Essa massa se situa na zona de todos os detectores, menos o de condutividade térmica. No caso das colunas, a região à esquerda de 10⁻¹¹ g é sombreada porque a cromatografia se torna progressivamente mais problemática à medida que a massa diminui. Massas de analitos inferiores a 10⁻¹¹ g podem ser perdidas por adsorção ou decomposição no injetor e na coluna. Solutos polares podem ser perdidos por adsorção até mesmo em quantidades maiores. No limite superior da escala das colunas, uma linha divisória indica quando se deve mudar de uma coluna de fase estacionária de filme fino para uma de filme espesso para se obter uma capacidade de amostra adequada.

Escolha do Método de Injeção

A última decisão importante é como injetar a amostra. A *injeção com divisão de fluxo* é a melhor técnica para grandes concentrações de analitos ou para a análise de gases. Infelizmente, na análise quantitativa seus resultados são medíocres. Os analitos menos voláteis tendem a se perder durante a injeção. A injeção com divisão de fluxo oferece uma alta resolução e pode processar amostras contaminadas, se um adsorvente for adicionado na região de admissão. Compostos termicamente instáveis podem se decompor durante a injeção em alta temperatura.

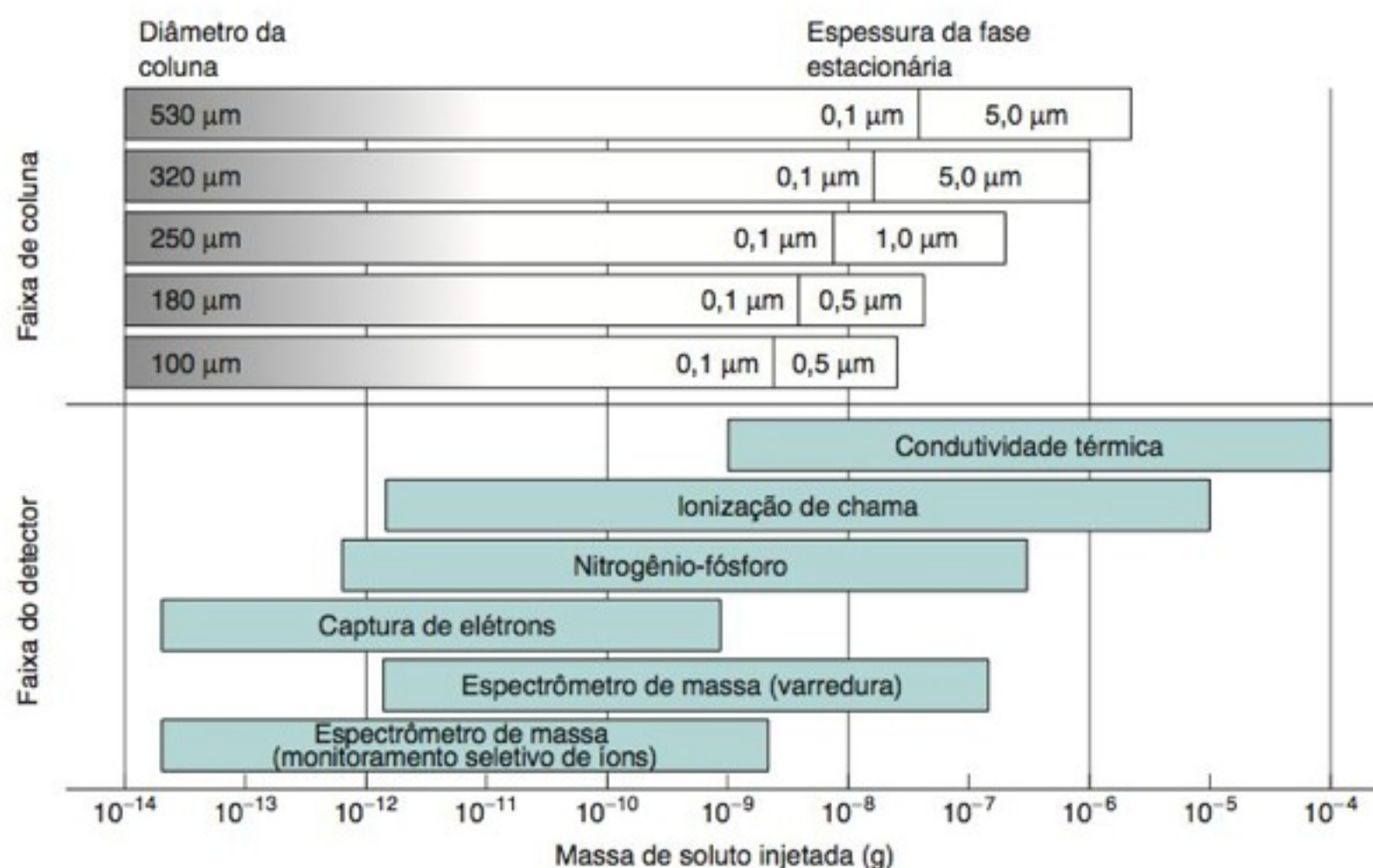


FIGURA 23-28 Limites de massa aproximados para analitos injetados em colunas cromatográficas capilares de parede recoberta e detectores. [Adaptado de J. V. Hinshaw, "Setting Realistic Expectations for GC Optimization", *LCGC* **2006**, 24, 1194.]

A *injeção sem divisão de fluxo* é necessária para soluções muito diluídas. Ela oferece alta resolução, mas não é boa para a análise quantitativa, pois os compostos menos voláteis podem ser perdidos durante a injeção. Ela é melhor que a injeção com divisão de fluxo para compostos com estabilidade térmica moderada, pois a temperatura de injeção é menor. A injeção sem divisão de fluxo introduz lentamente a amostra dentro da coluna, e, por isso, é necessário o aprisionamento do solvente ou o aprisionamento a frio. Portanto, a injeção sem divisão de fluxo não pode ser usada para a cromatografia isotérmica. Na injeção sem divisão de fluxo, as amostras contendo menos que 100 ppm de cada analito podem ser analisadas em uma coluna com espessura de filme < 1 μm. Amostras contendo 100-1 000 ppm de cada analito necessitam de uma coluna com espessura de filme ≥ 1 μm.

A *injeção direta na coluna* é melhor para a análise quantitativa e para compostos termicamente sensíveis. Trata-se de uma técnica de baixa resolução e não pode ser usada com colunas cujo diâmetro interno seja menor que 0,2 mm. Ela pode ser usada para soluções diluídas ou concentradas e para volumes pequenos ou relativamente grandes. Outros requisitos da coluna são os mesmos que na injeção sem divisão de fluxo.

Injeção com divisão de fluxo:

- amostras concentradas
- alta resolução
- amostras contaminadas (uso de adsorvente na região de admissão)
- pode causar decomposição térmica

Injeção sem divisão de fluxo:

- amostras diluídas
- alta resolução
- requer aprisionamento do solvente ou aprisionamento a frio

Injeção direta na coluna:

- melhor para análise quantitativa
- compostos termicamente sensíveis
- baixa resolução

Termos Importantes

adição-padrão
aprisionamento a frio
aprisionamento do solvente
coluna capilar
coluna de retenção
coluna empacotada
cromatografia a gás
dessorção térmica

detector de captura de elétrons
detector de condutividade térmica
detector de ionização de chama
extração por sorção sob agitação
gás de arraste
índice de retenção

injeção com divisão de fluxo
injeção direta na coluna
injeção sem divisão de fluxo
microextração de fase sólida
monitoramento seletivo de íons
monitoramento seletivo de reações

peneira molecular
pré-coluna
preparação da amostra
programação de temperatura
purga e aprisionamento septo

Resumo

Na cromatografia a gás, um líquido volátil ou uma substância no estado gasoso é transportada por uma fase móvel gasosa sobre uma fase estacionária, que se encontra na parte interna de uma coluna capilar ou sobre um suporte sólido. As colunas capilares de sílica fundida longas e estreitas têm baixa capacidade, mas propiciam uma excelente separação. Elas podem ser de parede recoberta, de suporte recoberto ou de camada porosa. As colunas empacotadas fornecem alta capacidade, mas uma resolução pequena. Cada fase estacionária líquida retém os solutos de acordo com a sua polaridade ("semelhante dissolve

semelhante"). As fases estacionárias sólidas incluem carbono poroso, alumina e peneiras moleculares. O índice de retenção mede os tempos de eluição em relação aos dos alcanos lineares. A programação de temperatura ou de pressão reduz os tempos de eluição de componentes fortemente retidos. Sem comprometer a eficiência de separação, a vazão linear pode ser aumentada quando usamos o H₂ ou o He como gás de arraste em vez do N₂. A injeção com divisão de fluxo proporciona separações com alta resolução de amostras relativamente concentradas. A injeção sem divisão de fluxo de amostras muito diluídas necessita do

aprisionamento do solvente ou do aprisionamento a frio para concentrar os solutos no início da coluna (de modo a obtermos bandas mais finas). A injeção direta na coluna é melhor para a análise quantitativa e para substâncias termicamente instáveis.

A análise quantitativa na cromatografia a gás é feita geralmente com o uso de padrões internos. A coeluição de um pico de uma substância desconhecida com a adição de um composto conhecido em diversas colunas diferentes é uma técnica útil para a identificação qualitativa de um pico. Os detectores por espectrometria de massa e por infravermelho fornecem informação qualitativa que ajuda na identificação dos picos desconhecidos. O espectrômetro de massa torna-se mais sensível e menos sujeito a interferências, quando se usa o monitoramento seletivo de íons ou o monitoramento seletivo de reações. A detecção por condutividade térmica tem resposta universal, mas não é muito sensível. O detector de ionização de chama é suficientemente sensível para

a maioria das colunas e responde à maioria dos compostos orgânicos. Os detectores por captura de elétrons, nitrogênio-fósforo, fotometria de chama, fotoionização, quimioluminescência e de emissão atômica são específicos para certas classes de compostos ou certos elementos químicos específicos.

Inicialmente, antes de desenvolvermos um método cromatográfico, precisamos definir o objetivo de uma análise. A chave para uma cromatografia bem-sucedida é dispor de uma amostra sem contaminações. A microextração em fase sólida, a extração por sorção sob agitação, a purga e aprisionamento e a dessorção térmica são métodos de preparação da amostra capazes de isolar componentes voláteis de matrizes complexas. Após escolhermos o método de preparação da amostra mais adequado, as decisões que restam para efetivar o desenvolvimento do método são, em ordem, a escolha do detector, a escolha da coluna e a escolha do método de injeção.

Exercícios

23-A. (a) Quando uma solução contendo 234 mg de butanol (MF 74,12) e 312 mg de hexanol (MF 102,17) em 10,0 mL foi separada por cromatografia a gás, as áreas relativas dos picos butanol:hexanol foram = 1,00:1,45. Considerando o butanol como padrão interno, determine o fator de resposta do hexanol.

(b) Use a Equação 23-2 para estimar as áreas dos picos do butanol e do hexanol no cromatograma mostrado na Figura 23-8.

(c) A solução, a partir da qual foi gerado o cromatograma, continha 112 mg de butanol. Qual a massa de hexanol existente na solução?

(d) Qual é a maior fonte de incerteza neste problema? Qual o tamanho desta incerteza?

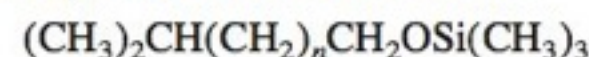
23-B. Quando 1,06 mmol de 1-pentanol e 1,53 mmol de 1-hexanol foram separados por cromatografia a gás, as áreas relativas dos seus picos foram de 922 e 1 570 unidades, respectivamente. Quando 0,57 mmol de pentanol foi adicionado a uma amostra desconhecida contendo hexanol, as áreas relativas aos picos cromatográficos foram 843:816 (pentanol:hexanol). Qual a quantidade de hexanol presente na amostra desconhecida?

23-C. (a) Na Tabela 23-3, a 2-pentanona tem um índice de retenção de 987 em uma coluna de poli(etilenoglicol) (também chamado de Carbowax). Entre que dois hidrocarbonetos de cadeia linear foi eluída a 2-pentanona?

(b) Um soluto que não apresenta retenção é eluído a partir de uma certa coluna em 1,80 min. O decano ($C_{10}H_{22}$) é eluído em 15,63 min e o undecano ($C_{11}H_{24}$) é eluído em 17,22 min. Qual é o tempo de retenção de um composto cujo índice de retenção é de 1 050?

23-D. Para uma série homóloga de compostos (aqueles com estruturas semelhantes, mas que diferem entre si no número de

grupos CH_2 presentes na cadeia), $\log t'_r$ é geralmente uma função linear do número de átomos de carbono. Sabe-se que um determinado composto é membro da família



(a) A partir dos tempos de retenção dados na tabela a seguir, construa um gráfico de $\log t'_r$ contra n e calcule o valor de n na fórmula química.

$n = 7$	4,0 min	CH_4	1,1 min
$n = 8$	6,5 min	Composto	42,5 min
$n = 14$	86,9 min	desconhecido	

(b) Calcule o fator de retenção para a amostra desconhecida.

23-E. A resolução de dois picos (Equação 22-30) depende do número de pratos da coluna, N , e do fator de separação, γ . Suponha que você tem dois picos com uma resolução de 1,0 e deseja aumentar esta resolução para 1,5, de modo a conseguir uma separação de linhas base adequada a uma análise quantitativa (Figura 22-10).

(a) Você pode aumentar o valor da resolução até 1,5 apenas aumentando o comprimento da coluna. Por que fator deve ser aumentado o comprimento da coluna? Se a vazão for mantida constante, quantas vezes mais demorará a separação quando o comprimento da coluna é aumentado?

(b) Você pode mudar o fator de separação escolhendo uma outra fase estacionária. Se γ era 1,013, para que valor ele tem que ser aumentado de modo que a resolução seja 1,5? Se você estivesse separando dois álcoois com a fase estacionária (difênil)_{0,05}(dimetil)_{0,95}polissiloxano (Tabela 23-1), qual a nova fase estacionária que você escolheria para aumentar γ ? A nova fase afetará o tempo necessário para a cromatografia?

Problemas

23-1. (a) Qual é a vantagem da programação de temperatura na cromatografia a gás?

(b) Qual é a vantagem da programação de pressão?

23-2. (a) Quais são as vantagens e desvantagens relativas das colunas empacotadas e das colunas capilares na cromatografia a gás?

(b) Explique a diferença entre as colunas capilares de parede recoberta, de suporte recoberto e de camada porosa.

(c) Qual é a vantagem de uma fase estacionária que se encontra quimicamente ligada à parede da coluna ou com ligações cruzadas na própria fase na cromatografia a gás?

23-3. (a) Por que as colunas capilares proporcionam uma resolução maior do que as colunas empacotadas na cromatografia a gás?

(b) Por que o H_2 e o He permitem vazões lineares mais rápidas na cromatografia a gás que o N_2 , sem perda da eficiência da coluna (Figura 23-12)?

23-4. (a) Quando você usaria, na cromatografia a gás, a injeção com divisão de fluxo, a injeção sem divisão de fluxo ou a injeção direta na coluna?

(b) Explique como funciona o aprisionamento do solvente ou o aprisionamento a frio na injeção sem divisão de fluxo.

23-5. Para que tipos de analitos os detectores seguintes são sensíveis?

- | | |
|----------------------------------|---|
| (a) condutividade térmica | (f) fotoionização |
| (b) ionização de chama | (g) quimioluminescência de enxofre |
| (c) captura de elétrons | (h) emissão atômica |
| (d) fotometria de chama | (i) espectrômetro de massa |
| (e) nitrogênio-fósforo | |

23-6. Por que o detector de condutividade térmica responde a todos os analitos exceto ao gás de arraste? Por que o detector de ionização de chama não é um detector universal?

23-7. Explique o que é mostrado em um cromatograma reconstituído a partir de todos os íons, por monitoramento seletivo de íons e por monitoramento seletivo de reações. Que técnica é mais seletiva e que técnica é menos seletiva?

23-8. Usando a Tabela 23-3, faça a previsão da ordem de eluição do hexano, heptano, octano, benzeno, butanol, 2-pentanona, nas colunas contendo **(a)** poli(dimetilsiloxano), **(b)** (difenil)_{0,35}(dimetil)_{0,65}polissiloxano e **(c)** poli(etilenoglicol).

23-9. Usando a Tabela 23-3, faça a previsão da ordem de eluição dos compostos dados a seguir, nas colunas contendo **(a)** poli(dimetilsiloxano), **(b)** (difenil)_{0,35}(dimetil)_{0,65}polissiloxano e **(c)** poli(etilenoglicol):

- 1-pentanol ($n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, p.eb. 138°C)
- 2-hexanona ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}_4\text{H}_9$, p.eb. 128°C)
- heptano ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, p.eb. 98°C)
- octano ($n\text{-C}_8\text{H}_{18}$, p.eb. 126°C)
- nonano ($n\text{-C}_9\text{H}_{20}$, p.eb. 151°C)
- decano ($n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, p.eb. 174°C)

23-10. Este problema revê conceitos do Capítulo 22. Um soluto que não apresenta retenção passa por uma coluna cromatográfica em 3,7 min e o analito necessita de 8,4 min.

(a) Determine o tempo de retenção ajustado e o fator de retenção do analito.

(b) O volume de fase móvel é 1,4 vez maior que o volume da fase estacionária. Determine o coeficiente de partição do analito.

23-11. Se os tempos de retenção, na Figura 22-7, são de 1,0 min para o CH_4 , 12,0 min para o octano, 13,0 min para um componente desconhecido e 15,0 min para o nonano, determine o índice de retenção de Kovats para componente desconhecido.

23-12. O tempo de retenção depende da temperatura (T) de acordo com a equação $\log t'_r = (a/T) + b$, onde a e b são constantes para um determinado composto em uma determinada coluna. Um composto é eluído a partir de uma coluna, na cromatografia a gás, em um tempo de retenção ajustado de $t'_r = 15,0$ min, quando a temperatura da coluna é de 373 K . A 363 K , $t'_r = 20,0$ min. Determine os valores dos parâmetros a e b e faça uma previsão do valor de t'_r a 353 K .

23-13. Qual é o propósito da derivatização na cromatografia a gás? Dê um exemplo.

23-14. Explique como funciona a microextração de fase sólida. Por que é necessário o aprisionamento a frio durante a injeção

com esta técnica? Será que todo o analito, presente na amostra desconhecida, é extraído pela fibra durante a microextração de fase sólida?

(b) Explique as diferenças entre a extração por sorção sob agitação e a microextração em fase sólida. Qual dessas técnicas é a mais sensível e por quê?

23-15. Por que a injeção sem divisão de fluxo é usada quando preparamos a amostra por purga e aprisionamento?

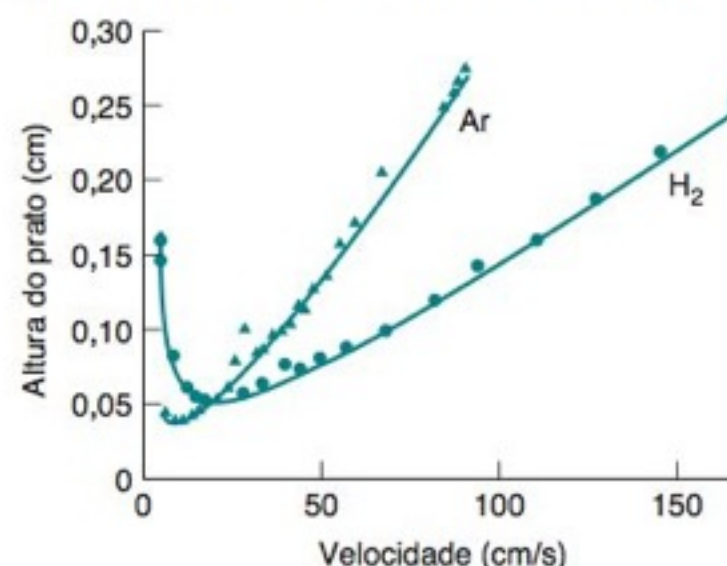
23-16. Estabeleça a ordem de decisões durante o desenvolvimento de um método na cromatografia a gás.

23-17. (a) Por que não existe lógica em usar-se uma fase estacionária fina ($0,2\text{ }\mu\text{m}$) em uma coluna capilar larga ($0,53\text{ mm}$)?

(b) Considere uma coluna estreita ($0,25\text{ mm}$ de diâmetro), com um filme de camada fina ($0,10\text{ }\mu\text{m}$) e 5 000 pratos por metro. Considere também uma coluna mais larga ($0,53\text{ mm}$ de diâmetro), com um filme espesso ($5,0\text{ }\mu\text{m}$) e 1 500 pratos por metro. A densidade da fase estacionária é de $\sim 1,0\text{ g/mL}$. Qual a massa de fase estacionária em cada coluna em um comprimento equivalente a um prato teórico? Quantos nanogramas de analito podem ser injetados dentro de cada coluna, se a massa de analito não deve exceder 1,0% da massa da fase estacionária em um prato teórico?

23-18. Como você pode melhorar a resolução entre dois picos pouco espaçados, presentes na cromatografia a gás?

23-19 O gráfico a seguir mostra as curvas de van Deemter para o n -nonano a 70°C na coluna do Boxe 23-2, de comprimento $3,0\text{ m}$ e com espessura de fase estacionária de $1\text{ a }2\text{ }\mu\text{m}$.



Curvas de van Deemter. [De G. Lambertus, A. Elstro, K. Sensenig, J. Potkay, M. Agah, S. Scheuring, K. Wise, F. Dorman e R. Sacks, "Design, Fabrication, and Evaluation of Microfabricated Columns for Gas Chromatography", *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2629.]

(a) Por que o ar deve ser escolhido como o gás de arraste? Qual é o perigo em se usar ar como gás de arraste?

(b) Determine a velocidade ótima e a altura do prato para os gases de arraste ar e H_2 .

(c) Quantos pratos existem nos 3 m da coluna para ambos os gases de arraste na vazão ótima?

(d) Quanto tempo o gás não retido leva para percorrer a coluna na velocidade ótima de cada gás?

(e) Se a fase estacionária é suficientemente fina em relação ao diâmetro da coluna, qual dos dois termos de transferência de massa (22-35a e 22-35b) pode ser desprezado? Por quê?

(f) Por que a perda da eficiência de coluna em vazões elevadas é menos grave para o H_2 do que para o ar?

23-20. (a) Quando uma solução contendo 234 mg de pentanol (MF 88,15) e 237 mg de 2,3-dimetil-2-butanol (MF 102,17) em

10,0 mL foi separada, as áreas relativas dos picos foram pentanol: 2,3-dimetil-2-butanol = 0,913:1,00. Considerando o pentanol como padrão interno, determine o fator de resposta para o 2,3-dimetil-2-butanol.

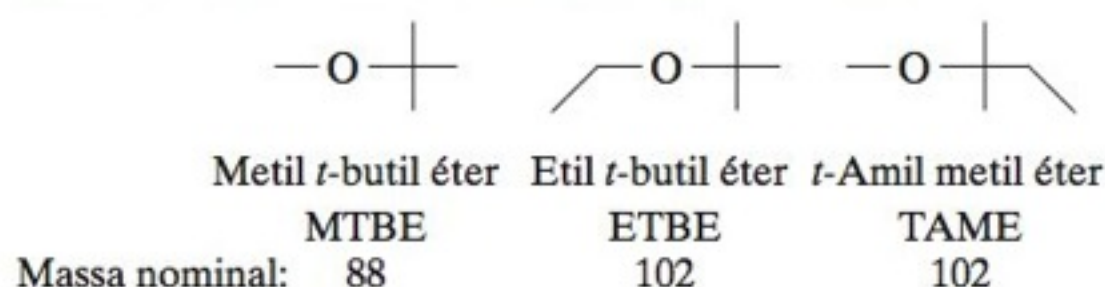
(b) Use a Equação 23-2 para calcular as áreas dos picos do pentanol e do 2,3-dimetil-2-butanol na Figura 23-8.

(c) A concentração do pentanol, o padrão interno, na solução desconhecida era 93,7 mM. Qual era a concentração do 2,3-dimetil-2-butanol?

23-21. Uma solução-padrão contendo iodoacetona $6,3 \times 10^{-8}$ M e *p*-diclorobenzeno $2,0 \times 10^{-7}$ M (como padrão interno) deu picos com áreas de 395 e 787, respectivamente, em uma cromatografia a gás. 3,00 mL de uma solução desconhecida de iodoacetona foram tratados com 0,100 mL de *p*-diclorobenzeno $1,6 \times 10^{-5}$ M, e a mistura foi diluída a 10,00 mL. A cromatografia a gás forneceu picos com áreas de 633 e 520 para a iodoacetona e para o *p*-diclorobenzeno, respectivamente. Determine a concentração de iodoacetona presente nos 3,00 mL da solução desconhecida original.

23-22. Heptano, decano e um composto desconhecido apresentam os seguintes tempos de retenção ajustados: heptano, 12,6 min; decano, 22,9 min; composto desconhecido, 20,0 min. Os índices do heptano e do decano são 700 e 1 000, respectivamente. Determine o índice de retenção do composto desconhecido.

23-23. O aditivo para gasolina, metil *t*-butil éter (MTBE), tem contaminado as águas subterrâneas desde o princípio de sua utilização, durante a última década do século XX. O MTBE pode ser determinado em níveis de partes por bilhão por microextração de fase sólida de uma amostra de água subterrânea, a qual foi adicionada uma solução de NaCl a 25% (massa/volume) (*salting out*, Problema 7-8). Após a microextração, os analitos são dessorvidos termicamente da fibra na entrada de um cromatógrafo a gás. Na figura ao final deste problema, vemos um cromatograma reconstituído a partir de todos os íons e um cromatograma obtido por monitoramento seletivo de íons das substâncias que foram dessorvidas da fibra de extração.

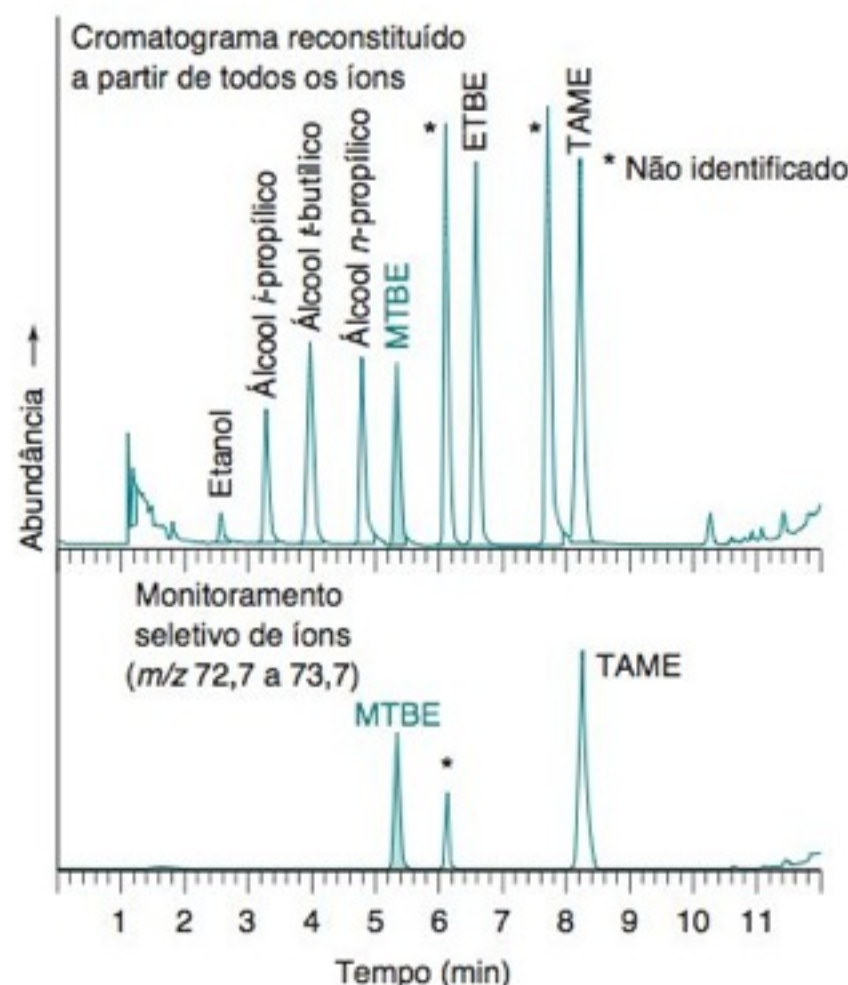


(a) Por que o NaCl é adicionado antes da extração?

(b) Qual a massa nominal que está sendo observada pelo monitoramento seletivo de íons? Por que observamos apenas três picos?

(c) A seguir vemos uma lista dos picos principais para valores de *m/z* acima de 50 no espectro de massa. O pico base (o mais alto) está assinalado com um asterisco. Sabendo-se que as substâncias MTBE e TAME têm um pico intenso em *m/z* = 73 e que não existe nenhum pico significativo para o ETBE em *m/z* = 73, sugira uma estrutura para o íon em *m/z* = 73. Sugira também estruturas para todos os outros íons apresentados na tabela.

MTBE	ETBE	TAME
73*	87	87
57	59*	73*
	57	71
		55



Cromatograma reconstituído a partir de todos os íons e cromatograma por monitoramento seletivo de íons do microextrato de fase sólida de uma amostra de água subterrânea. Condições da cromatografia: coluna de 0,32 mm × 30 m com um filme de 5 µm de poli(dimetilsiloxano). Temperatura = 50°C por 4 min, então aumentada até 90°C com uma velocidade de 20°C/min. A seguir, a temperatura é mantida a 90°C por 3 min e então aumentada até 200°C com uma velocidade de 40°C/min. [De D. A. Cassada, Y. Zhang, D. D. Snow e R. F. Spalding, "Trace Analysis of Ethanol, MTBE, and Related Oxygenated Compounds in Water Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry", *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4654.]

23-24. Este é um procedimento de um estudante para análise de nicotina em urina. Uma amostra de 1,00 mL do fluido biológico foi colocada em um frasco de 12 mL contendo 0,7 g de Na₂CO₃ em pó. Após a injeção de 5,00 µg do padrão interno 5-aminoquinolina, o frasco foi vedado com septo de borracha de silicone recoberta com teflon. O frasco foi aquecido a 80°C por 20 min, quando uma agulha de microextração de fase sólida foi passada através do septo e deixada na atmosfera do interior do frasco por 5,00 min. A fibra foi recolhida e inserida em um cromatógrafo a gás. As substâncias voláteis foram dessorvidas da fibra a 250°C por 9,5 min, na entrada de injeção enquanto a coluna encontrava-se a 60°C. A temperatura da coluna foi então elevada até 260°C a uma taxa de 25°C/min e o eluato foi monitorado por espectrometria de massa com monitoramento seletivo de íons em *m/z* 84 para a nicotina e *m/z* 144 para o padrão interno. Os dados de calibração para repetições com misturas-padrão, executadas segundo o mesmo procedimento são apresentados na tabela a seguir.

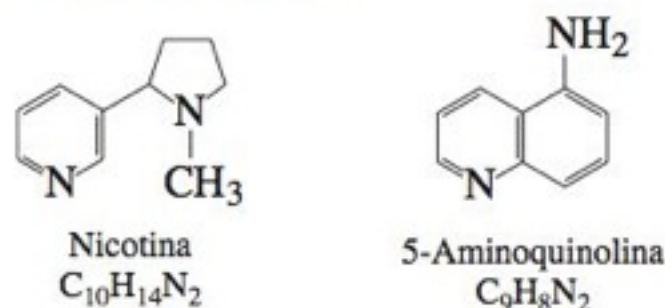
Nicotina em urina (µg/mL)	Razão entre as áreas <i>m/z</i> 84/144
12	0,05 ₆ , 0,05 ₆
51	0,40 ₂ , 0,39 ₁
102	0,68 ₄ , 0,66 ₉
157	1,01 ₁ , 1,06 ₃
205	1,27 ₈ , 1,35 ₅


FONTE: A. E. Wittner, D. M. Klinger, X. Fan, M. Lam, D. T. Mathers e S. A. Mabury, "Quantitative Determination of Nicotine and Cotinine in Urine and Sputum Using a Combined SPME-GC/MS Method", *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 1257.

(a) Por que o frasco foi aquecido a 80°C antes e durante a extração?

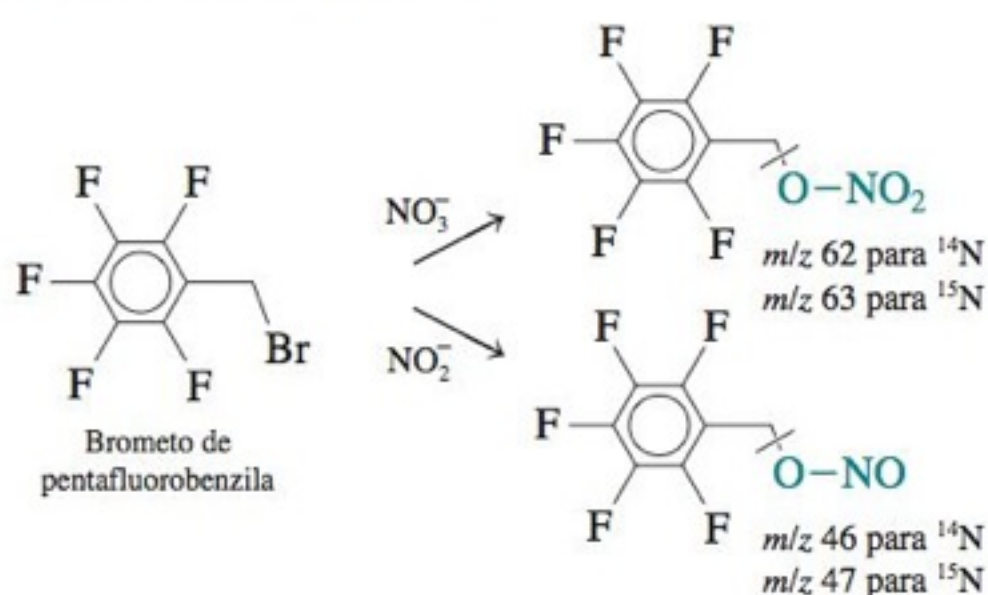
(b) Por que a coluna cromatográfica foi mantida a 60°C durante a dessorção térmica da fibra de extração?

(c) Sugira uma estrutura para o íon com m/z 84 formado a partir da nicotina. Qual é o íon com m/z 144 formado a partir do padrão interno 5-aminoquinolina?



(d)  A urina de uma mulher adulta não fumante forneceu uma razão de áreas entre os íons m/z 84/144 igual a 0,51 e 0,53 em análises repetidas. A urina de uma menina não fumante, cujos pais são fumantes apresentou, para a mesma razão de áreas, os valores de 1,18 e 1,32. Determine a concentração de nicotina ($\mu\text{g/L}$) e a respectiva incerteza na urina de cada uma das pessoas.

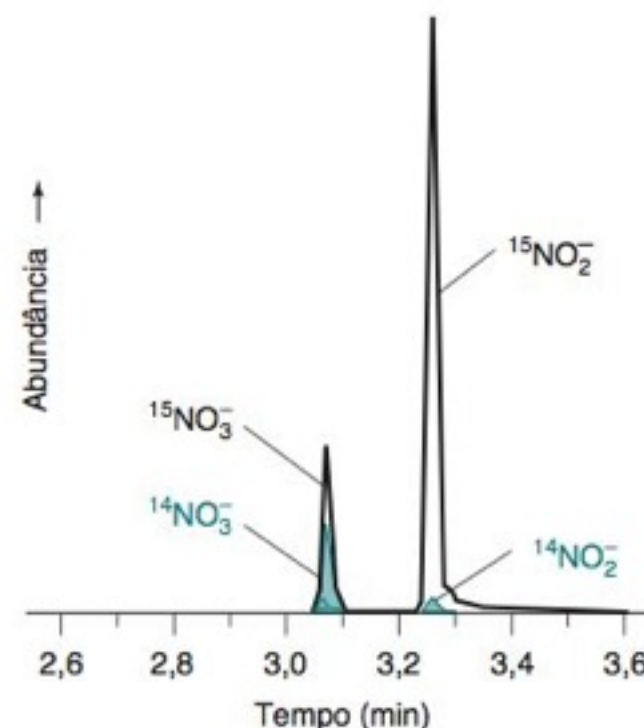
23-25. O óxido nítrico (NO) é um agente sinalizador da célula envolvido em vários processos fisiológicos, incluindo vasodilatação, inibição da coagulação e inflamação. Um método sensível de cromatografia a gás-espectrometria de massa foi desenvolvido para medir a concentração de dois metabólitos, os íons nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-), em fluidos biológicos. Padrões internos, $^{15}\text{NO}_2^-$ e $^{15}\text{NO}_3^-$, foram adicionados ao fluido nas concentrações de 80,0 e 800,0 μM , respectivamente. Os íons de ocorrência natural, $^{14}\text{NO}_2^-$ e $^{14}\text{NO}_3^-$, mais os padrões internos foram então convertidos em derivados voláteis:



Como os fluidos biológicos são muito complexos, os derivados foram isolados inicialmente por cromatografia líquida de alta eficiência. Para análise quantitativa, os picos da cromatografia líquida correspondentes aos dois produtos foram injetados em um cromatógrafo a gás, ionizados por ionização química de íons negativos (dando picos maiores para os íons NO_2^- e NO_3^-) e os produtos medidos por monitoramento seletivo de íons. Os resultados são mostrados na figura a seguir. Se os padrões internos contendo ^{15}N sofrem as mesmas reações e as mesmas separações na mesma velocidade que os analitos contendo ^{14}N , então as concentrações dos analitos são dadas simplesmente por

$$[^{14}\text{NO}_x^-] = [^{15}\text{NO}_x^-](R - R_{\text{branco}})$$

onde R é a razão entre as áreas dos picos que foram medidos (m/z 46/47 para o nitrito e m/z 62/63 para o nitrato) e R_{branco} é a mesma razão medida para um branco preparado com os mesmos tampões e reagentes, sem a adição de nitrito ou nitrato. Na figura adiante, as razões entre as áreas dos picos são, m/z 46/47 = 0,062 e m/z 62/63 = 0,538. As razões para o branco foram, m/z 46/47 = 0,040 e m/z 62/63 = 0,058. Determine o valor das concentrações de nitrito e nitrato na urina.



Cromatograma seletivo de íons mostrando íons negativos em m/z = 46, 47, 62 e 63, obtidos derivatizando o nitrito e o nitrato mais os padrões internos ($^{15}\text{NO}_2^-$ e $^{15}\text{NO}_3^-$) em uma amostra de urina. [De D. Tsikas, "Derivatization and Quantification of Nitrite and Nitrate in Biological Fluids by Gas Chromatography/Mass Spectrometry", *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4064.]

23-26. Equação de van Deemter para uma coluna capilar. A Equação 23-33 contém termos (A , B e C) descrevendo três mecanismos de alargamento de banda.

(a) Qual dos três termos é igual a zero para uma coluna capilar? Por quê?

(b) Expresse o valor de B em função de propriedades físicas mensuráveis.

(c) Expresse o valor de C em função de propriedades físicas mensuráveis.

(d) A vazão linear que produz a menor altura do prato é determinada fazendo-se a derivada dH/du_x igual a 0. Encontre uma expressão para a altura mínima do prato em termos das grandezas físicas mensuráveis usadas nas respostas dos itens (b) e (c).

23-27. Desempenho teórico na cromatografia a gás. Quando o raio interno de uma coluna capilar, usada na cromatografia a gás, diminui, a eficiência máxima possível da coluna aumenta e a capacidade de amostra diminui. Para uma fase estacionária fina, que entra em equilíbrio rapidamente com o analito, a altura mínima do prato teórico é dada por

$$\frac{H_{\text{mín}}}{r} = \sqrt{\frac{1 + 6k + 11k^2}{3(1 + k)^2}}$$

onde r é o raio interno da coluna e k é o fator de retenção.

(a) Determine o limite do termo da raiz quadrada quando $k \rightarrow 0$ (soluto não retido) e $k \rightarrow \infty$ (soluto infinitamente retido).

(b) Se o raio da coluna é de 0,10 mm, determine $H_{\text{mín}}$ para os dois casos descritos em (a).

(c) Qual é o número máximo de pratos teóricos numa coluna de 50 m de comprimento com um raio de 0,10 mm se $k = 5,0$?


(d) A relação entre o fator de retenção k e o coeficiente de partição K (Equação 22-19), também pode ser escrita como $k = 2tK/r$, onde t é a espessura da fase estacionária em uma coluna de parede revestida e r é o raio interno da coluna. Obtenha a equação $k = 2tK/r$ e determine o valor de k se $K = 1\,000$, $t = 0,20\, \mu\text{m}$ e $r = 0,10\, \text{mm}$.

23-28. Considere a cromatografia capilar do $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$, a 125°C, em uma coluna de 25 m de comprimento \times 0,53 mm de diâmetro, com uma fase estacionária de 5% fenil-95% metil polissiloxano e com 3,0 μm de espessura, utilizando-se o He como gás de

arraste. O fator de retenção para o $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ é 8,0. Foram feitas medidas da altura do prato, H (m), em vários valores de vazão linear, u_x (m/s). Os resultados obtidos foram ajustados, pelo método dos mínimos quadrados, através da seguinte equação

$$H(\text{m}) = (6,0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s})/u_x + (2,09 \times 10^{-3} \text{ s})u_x$$

A partir dos coeficientes da equação de van Deemter, determine o coeficiente de difusão do $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ na fase móvel e na fase estacionária. Por que um desses coeficientes de difusão é tão maior que o outro?

23-29.  **Eficiência da microextração de fase sólida.** A Equação 23-3 fornece a massa de analito, extraída pela fibra de microextração de fase sólida, em função do coeficiente de partição entre o revestimento da fibra e a solução.

(a) Uma fibra comercial, com uma espessura de 100 μm de revestimento, tem um volume de filme de $6,9 \times 10^{-4} \text{ mL}$. Admita que a concentração inicial de analito na solução seja $c_0 = 0,10 \mu\text{g/mL}$ (100 ppb). Use uma planilha eletrônica para fazer um gráfico mostrando a massa de analito extraída pela fibra em função do volume de solução, para os coeficientes de partição de 10000, 5000, 1000 e 100. Faça com que o volume de solução varie entre 0 e 100 mL.

(b) Estime o limite da Equação 23-3 quando V_s é muito grande em relação a KV_f . A massa extraída, prevista pelo gráfico obtido no item (a), se aproxima desse limite?


(c) Qual a porcentagem de analito em 10,0 mL da solução que é extraída pela fibra quando $K = 100$ e quando $K = 10\,000$?

23-30. **Interpretação do espectro de massa.** O Boxe 23-1 mostra a separação de enantiômeros com fórmula $\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_6$.

(a) Verifique se a fórmula para anéis + ligações duplas (21-3) está de acordo com a estrutura.

(b) Determine a massa nominal de $\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_6$ (Boxe 21-1).

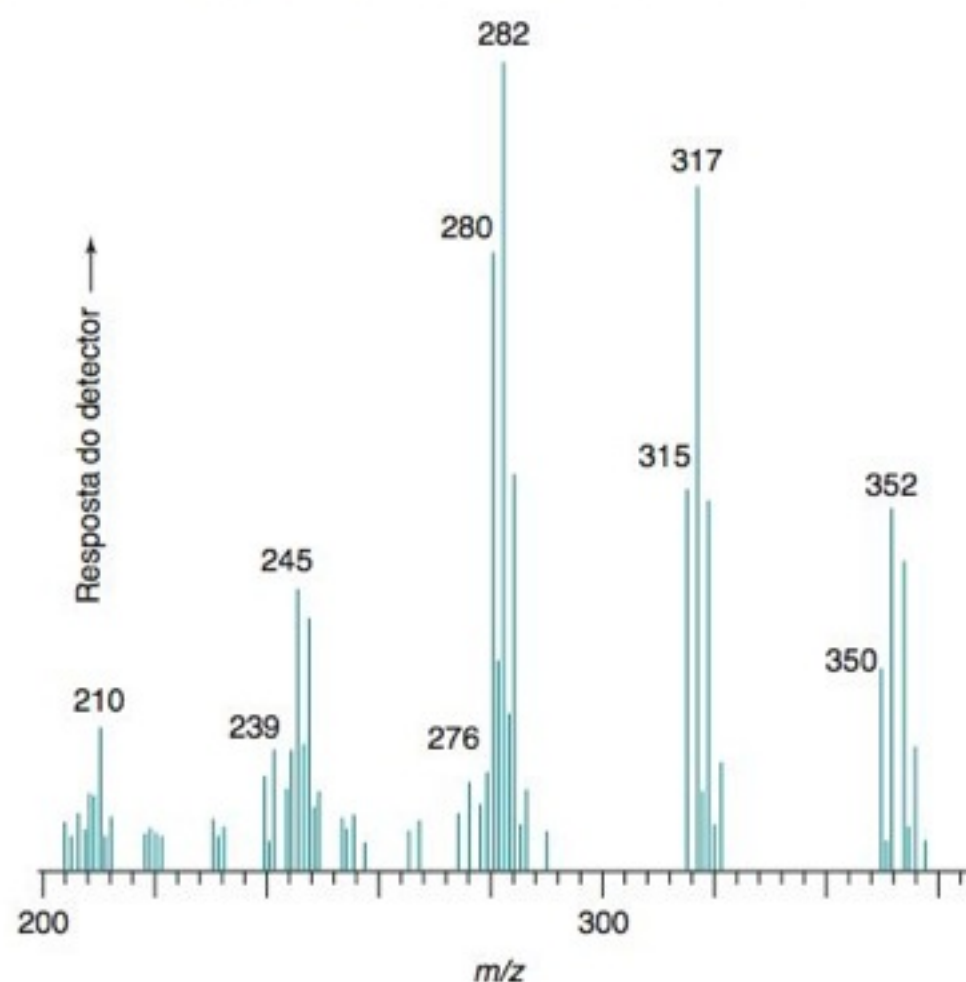
(c) A região de massas elevadas do espectro de massa por impacto de elétrons de um enantiômero é apresentada na figura a seguir. Sugira a estrutura para os íons m/z 350, 315, 280, 245 e 210.

(d)  A abundância relativa de ^{35}Cl e ^{37}Cl em uma molécula que contenha n átomos de Cl é dada pelos termos da expansão binomial

$$(a + b)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)}{2!}a^{n-2}b^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}a^{n-3}b^3 + \dots$$

onde a é a abundância natural de ^{35}Cl (0,757 7) e b é a abundância natural de ^{37}Cl (0,2423). O primeiro termo da expansão fornece a abundância de $^{35}\text{Cl}_n^{37}\text{Cl}_0$, o segundo termo fornece a abundância de $^{35}\text{Cl}_{n-1}^{37}\text{Cl}_1$, e assim por diante. A planilha de cálculo do Excel dada a seguir mostra como calcular os termos de $(a + b)^6$ nas células D8:D14. Na célula D8 a função é “=DISTRBINOM(A8,\$B\$5,\$B\$3,FALSO)” = DISTRBINOM(6,6,0,7577,FALSO), que calcula em D8 = $(0,757\,7)^6$. Quando a célula D8 é ativada e executamos no menu EDITAR/PREENCHER/ABAIXO, é inserida na célula

la D9 a função “=DISTRBINOM(A9,\$B\$5,\$B\$3,FALSO)” = DISTRBINOM(5,6,0,7577,FALSO), que calcula em D9 = $6(0,757\,7)^5(0,2423)^1$ — que é o segundo termo da expansão. A Coluna E normaliza as abundâncias na Coluna D, de forma que o pico mais intenso receba o valor 100. Os resultados obtidos com a planilha predizem que uma molécula com 6 átomos de cloro apresentará uma razão de intensidades $M : M+2 : M+4 : M+6 : M+8 : M+10 : M+12 = 52,12 : 100 : 79,95 : 34,09 : 8,18 : 1,05 : 0,06$ (caso não haja outros isótopos significativos de outros elementos na molécula). Calcule as abundâncias esperadas para os isótopos de Cl para espécies químicas contendo 5, 4, 3 e 2 átomos de Cl e compare os resultados com os grupos de picos observados no espectro de massa deste problema.

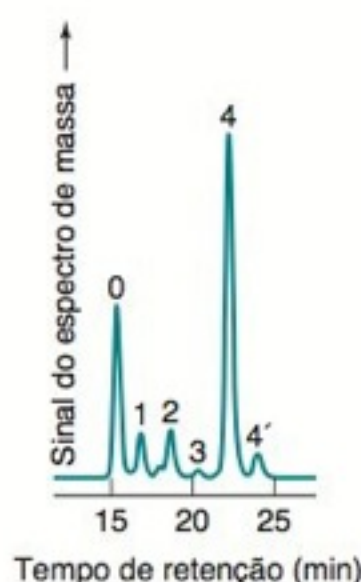


Espectro de massa de um enantiômero do $\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_6$ do Boxe 23-1. [De W. Vetter e W. Jun, “Elucidation of a Polychlorinated Bipyrrole Structure Using Enantioselective GC”, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4287.]

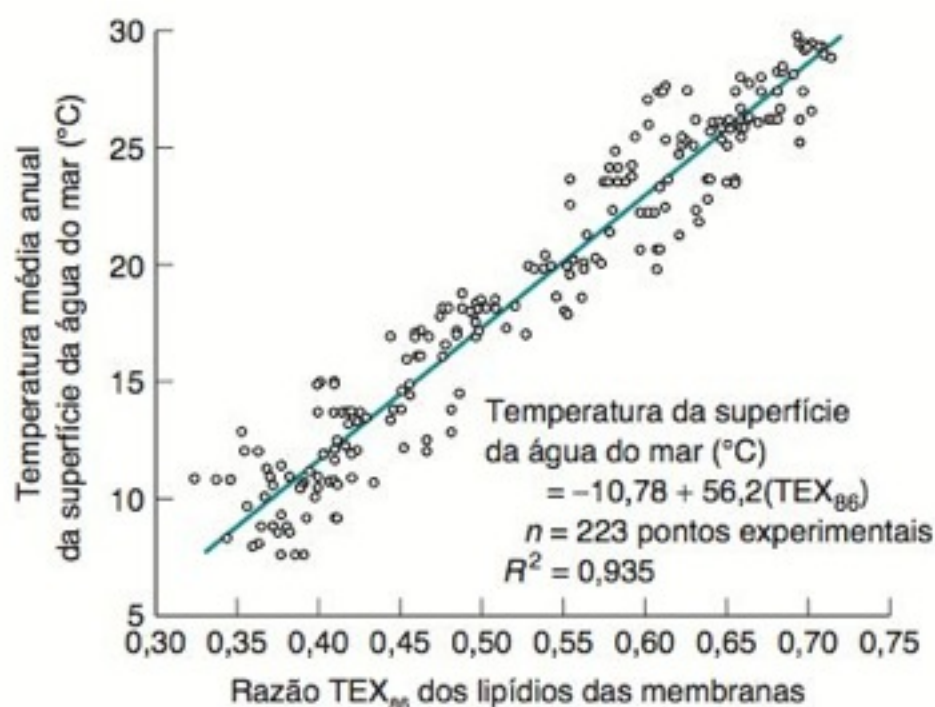
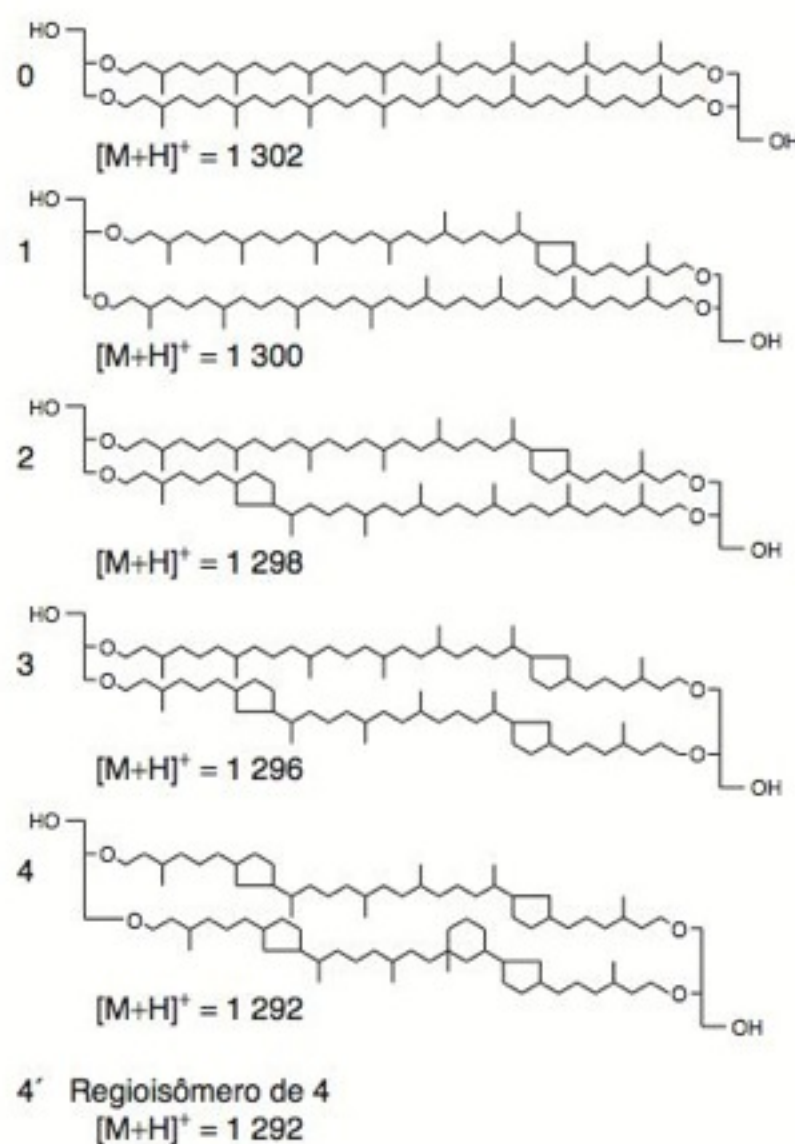
	A	B	C	D	E
1	Cálculo da abundância isotópica pela distribuição binomial				
2					
3	$^{35}\text{Cl} =$	0.7577	Abundância natural		
4	$^{37}\text{Cl} =$	0.2423	Abundância natural		
5	$n =$	6			
6					Abundância
7	^{35}Cl	Fórmula	Massa	Abundância	relativa
8	6	$^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_0$	M	0,18923	52,12
9	5	$^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_1$	M+2	0,36307	100,00
10	4	$^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2$	M+4	0,29026	79,95
11	3	$^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_3$	M+6	0,12376	34,09
12	2	$^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_4$	M+8	0,02968	8,18
13	1	$^{35}\text{Cl}_1^{37}\text{Cl}_5$	M+10	0,00380	1,05
14	0	$^{35}\text{Cl}_0^{37}\text{Cl}_6$	M+12	0,00020	0,06
15					
16	D8 = DISTRBINOM (A8,\$B\$5,\$B\$3, FALSO)				
17	E8 = 100*D8/MÁXIMO(\$D\$8:\$D\$14)				

Planilha de cálculo ilustrando o uso da função distribuição binomial.

PALEOTERMOMETRIA: COMO DETERMINAR A SÉRIE HISTÓRICA DAS TEMPERATURAS DO OCEANO



Cromatografia líquida de lipídios de membranas celulares de organismos do reino *Archaea*, extraídas de sedimentos do fundo do mar. Os compostos 4 e 4' são isômeros com uma relação desconhecida. A cromatografia foi realizada em uma coluna (2,1 × 150 mm) contendo Prevail Cyano como fase (3 μm). [De S. Schouten, C. Huguet, E. C. Hopmans, M. V. Kienhuis e J. S. Sinninghe Damsté, "Analytical Methodology for TEX₈₆ Paleothermometry by High-Performance Liquid Chromatography/Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry", *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2940.]



Correlação da temperatura atual da superfície da água do mar com TEX₈₆ em 223 núcleos centrais de sedimentos dos Oceanos Atlântico, Pacífico e Índico. [Dados de J.-H. Kim, S. Schouten, E. C. Hopmans, B. Donner e J. S. Sinninghe Damsté, "Global Sediment Core-top Calibration of the TEX₈₆ Paleothermometer in the Ocean", *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, 72, 1154.]

Archaea é um reino composto de organismos unicelulares que constituem uma fração substancial da vida do oceano. Eles produzem lipídios de membranas celulares que podem ser determinados por cromatografia líquida. Os lipídios 0 e 4 são os componentes principais. Entre os componentes minoritários, o do tipo 1 predomina em organismos que vivem a baixa temperatura (0°C). Os dos tipos 2, 3 e 4' são produzidos em quantidades crescentes em temperaturas do oceano mais elevadas; presume-se que eles dão a fluidez adequada à membrana. Quando o organismo morre, eles vão para o fundo do oceano, onde seus lipídios permanecem nos sedimentos. A superfície da camada de sedimento contém restos dos organismos mais recentes. Quanto mais se penetra no fundo do sedimento, mais antigos são esses restos.

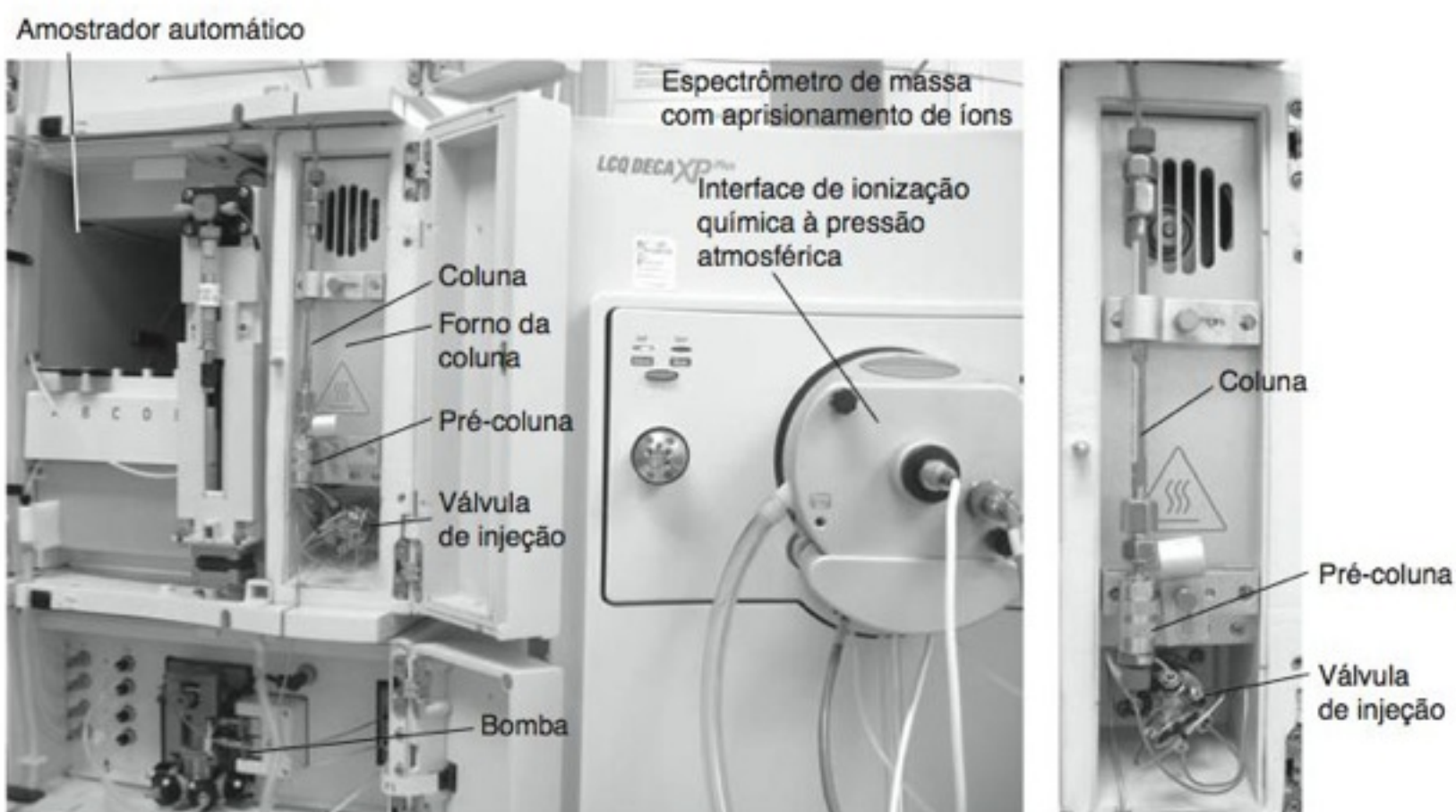
O gráfico mostra a correlação entre a temperatura atual da superfície do oceano e os tipos de membranas lipídicas encontradas nos sedimentos mais superficiais. A função do gráfico é a soma dos lipídios 2, 3 e 4', expressa como uma fração dos lipídios 1, 2, 3 e 4':

$$\text{TEX}_{86} \equiv \frac{[2] + [3] + [4']}{[1] + [2] + [3] + [4']} \quad (\text{determinado por cromatografia})$$

Correlação empírica: Temperatura da superfície do mar (°C) = -10,78 + 56,2(TEX₈₆)

A determinação dos lipídios de membranas de organismos do reino *Archaea* como função da profundidade do sedimento do oceano, e em rochas sedimentares em terra firme, permite construir um histórico da temperatura do oceano, e comparar a razão dos lipídios das membranas com outros indicadores de clima.¹

FIGURA 24-1 Equipamento para cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), incluindo um espectrômetro de massa como detector. A coluna é mostrada em destaque à direita. Na operação, a porta do forno da coluna deve ser mantida fechada para assegurar uma temperatura constante. [Cortesia de E. Erickson, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]



O primeiro equipamento para a cromatografia líquida de alta eficiência foi construído por C. Horváth em 1965 na Universidade de Yale.

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, a abreviatura em inglês é HPLC para *high-performance liquid chromatography*) usa pressões elevadas para forçar a passagem do solvente através de colunas fechadas que contêm partículas muito finas, capazes de proporcionar separações muito eficientes (com alta resolução).²⁻⁶ O dispositivo para a CLAE na Figura 24-1 consiste em um amostrador automático, um sistema de distribuição de solvente, uma válvula de injeção de amostra, uma coluna de alta pressão e um espectrômetro de massa, que atua como um detector. A figura não mostra os reservatórios de solvente, um detector de absorvância feito com um conjunto de fotodiodos, e um computador para controlar o sistema e apresentar os resultados. A coluna está inserida em um forno cuja porta é normalmente fechada para manter a temperatura do forno constante. Neste capítulo, discutiremos a cromatografia de partição líquido-líquido e a cromatografia de adsorção líquido-sólido. O Capítulo 25 abordará a cromatografia de troca iônica, de exclusão molecular, de afinidade e de interação hidrofóbica.

Os especialistas em cromatografia normalmente optam pela cromatografia a gás em vez da líquida quando se deve escolher uma delas. Isso se deve ao fato de a cromatografia a gás ser, em geral, de menor custo e gerar uma quantidade muito menor de resíduos. A cromatografia líquida é importante porque a maioria dos compostos não é suficientemente volátil para a cromatografia a gás.

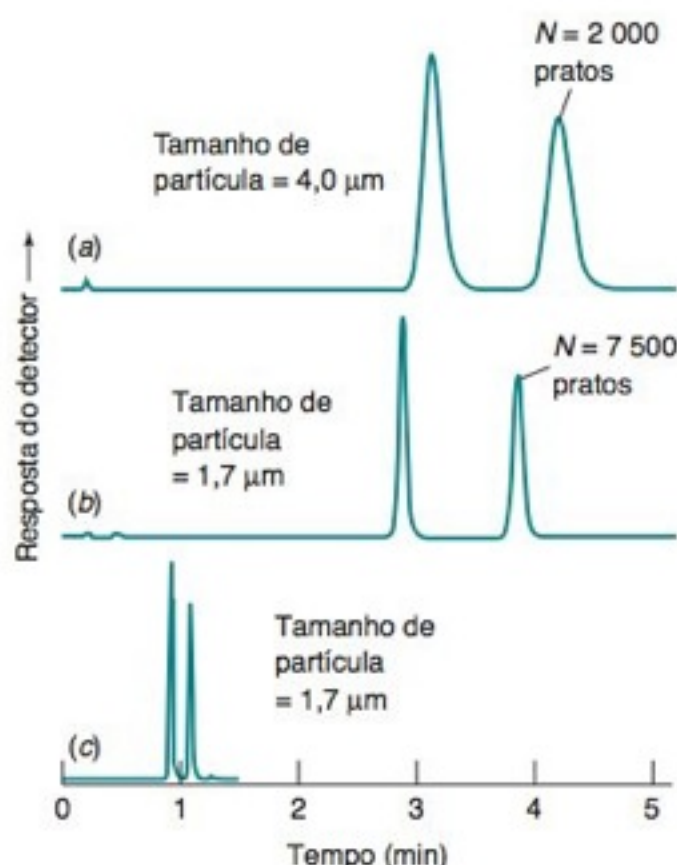


FIGURA 24-2 (a e b) Cromatogramas de uma mesma amostra em corridas cromatográficas com as mesmas velocidades lineares em colunas de 5,0 cm de comprimento, empacotadas com sílica C_{18} . (c) Um solvente mais forte foi utilizado para eluir os solutos mais rapidamente da coluna do cromatograma b. [Y. Yang e C. C. Hodges, "Assay Transfer from HPLC to UPLC for Higher Analysis Throughput", *LCGC Supplement*, maio 2005, p. 31.]

24-1 O Processo Cromatográfico

O aumento da velocidade com que um soluto atinge o equilíbrio entre as fases estacionária e móvel aumenta a eficiência da cromatografia. Para a cromatografia gasosa em uma coluna capilar, a velocidade com que o equilíbrio é atingido aumenta com a diminuição do diâmetro da coluna, pois as moléculas podem se difundir rapidamente entre o canal e a fase estacionária sobre a parede. A difusão em líquidos é 100 vezes mais lenta que a difusão em gases. Portanto, na cromatografia líquida não é geralmente possível utilizar-se colunas capilares, pois o diâmetro do canal de solvente é muito grande para ser percorrido por uma molécula de soluto em um pequeno intervalo de tempo. Por esse motivo, a cromatografia líquida é feita em colunas empacotadas, pois a molécula do soluto não precisa se difundir a uma distância grande para encontrar a fase estacionária.

Partículas Pequenas Produzem Alta Eficiência, Mas Necessitam de Alta Pressão

A eficiência de uma coluna empacotada aumenta com a diminuição do tamanho das partículas da fase estacionária. Normalmente, os tamanhos de partículas usadas na CLAE se situam na faixa de 1,7 a 5 μm . As Figuras 24-2a e 24-2b ilustram o aumento de resolução proporcionado pela diminuição do tamanho das partículas. O número de pratos aumenta de 2 000 para 7 500 quando se diminui o tamanho da partícula, proporcionando assim picos mais finos para o tamanho de partícula menor. Na Figura 24-2c, um solvente mais forte foi usado para eluir em menos tempo os picos da coluna. A diminuição do tamanho da partícula nos permite aumentar a resolução ou manter a mesma resolução em um tempo menor de corrida cromatográfica.

EXEMPLO Relações de Escala entre Colunas

Normalmente, as partículas de sílica ocupam ~40% do volume da coluna e o solvente ocupa ~60% do volume da coluna, independentemente do tamanho da partícula. A coluna na Figura 24-2a apresenta um diâmetro interno de 4,6 mm e foi eluída com uma vazão, u_v , de 3,0 mL/min, com um volume de amostra de 20 μ L. A coluna na Figura 24-2b apresenta um diâmetro $d_c = 2,1$ mm. Que vazão deveria ser usada no cromatograma *b* para alcançar a mesma velocidade linear, u_x , do cromatograma *a*? Que volume de amostra deve ser injetado?

Solução O volume da coluna é proporcional ao quadrado do diâmetro da coluna. A mudança do diâmetro de 4,6 para 2,1 mm reduz o volume por um fator de $(2,1/4,6)^2 = 0,208$. Por isso, u_v deve ser reduzido por um fator de 0,208 para manter a mesma velocidade linear.

$$u_v(\text{coluna pequena}) = 0,208 \times u_v(\text{coluna grande}) = (0,208)(3,0 \text{ mL/min}) = 0,62 \text{ mL/min}$$

Para manter a mesma proporção de amostra injetada para o volume da coluna,

$$\begin{aligned} \text{Volume de injeção na coluna pequena} &= 0,208 \times (\text{volume de injeção na coluna grande}) \\ &= (0,208)(20 \mu\text{L}) = 4,2 \mu\text{L} \end{aligned}$$

Teste a Você Mesmo Qual deve ser a vazão e o volume injetado para uma coluna cujo diâmetro interno é 1,5 mm? (**Resposta:** 0,32 mL/min, 2,1 μ L)

Os gráficos de van Deemter da altura do prato contra a velocidade linear, na Figura 24-3, mostram que partículas pequenas diminuem a altura do prato e que a altura do prato não é muito sensível ao aumento da vazão quando as partículas são pequenas. Na vazão ótima para cada coluna (o valor mínimo da altura do prato na Figura 24-3), o número de pratos teóricos em uma coluna de tamanho L (cm) é *aproximadamente*

$$N \approx \frac{3\,000 L (\text{cm})}{d_p (\mu\text{m})} \quad (24-1)$$

em que d_p é o diâmetro da partícula em μm . A previsão para a coluna na Figura 24-2a, com 5,0 cm de comprimento e contendo partículas de 4,0 μm de diâmetro, pode ser estimada em $\sim(3\,000)(5,0)/4 = 3\,800$ pratos. O número de pratos observado para o segundo pico é de 2 000. Pode ser que a coluna não estivesse funcionando na vazão ótima. Quando o diâmetro da partícula da fase estacionária é reduzido para 1,7 μm , o número ótimo de pratos previsto é $\sim(3\,000)(5,0)/1,7 = 8\,800$. O valor determinado experimentalmente é 7 500.

Uma razão para que partículas pequenas propiciem melhor resolução é que elas promovem uma vazão mais uniforme através da coluna, reduzindo assim o termo correspondente aos caminhos múltiplos, A , na equação de van Deemter (22-33). Uma segunda razão é que a distância através da qual o soluto tem que se difundir na fase móvel entre as partículas é da ordem de grandeza do tamanho da partícula. Quanto menores as partículas, menor a distância através da qual o soluto tem que se difundir na fase móvel. Esse efeito diminui o termo C na equação de van

O aumento da eficiência é equivalente à diminuição da altura do prato, H , na equação de van Deemter (22-33):

$$H \approx A + \frac{B}{u_x} + Cu_x$$

u_x = vazão linear

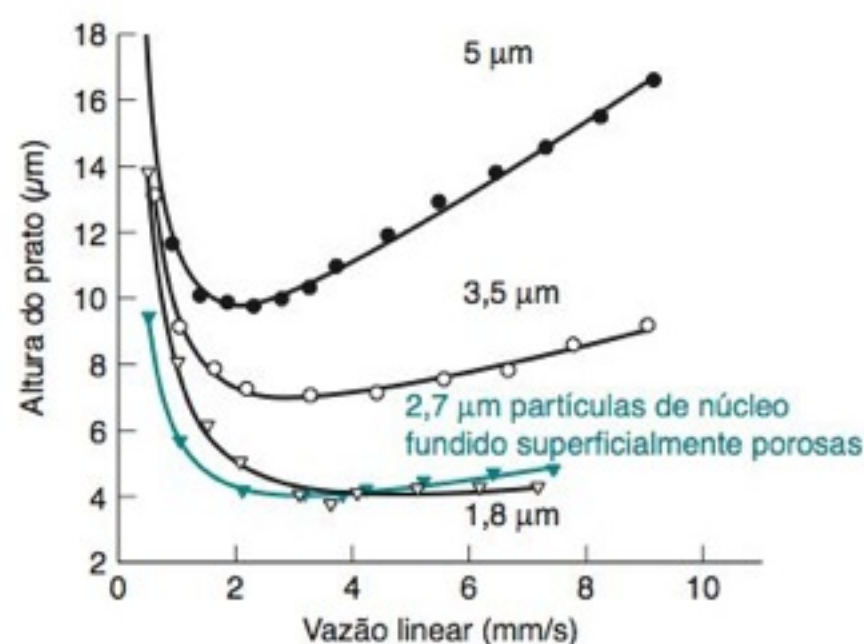


FIGURA 24-3 Curvas de van Deemter. A altura do prato é uma função da *velocidade linear* (mm/s) para diâmetros de partículas microporosas de fase estacionária de 5,0, 3,5 e 1,8 μm , bem como das partículas com *superfície porosa* (Figura 24-9) com diâmetro de 2,7 μm (espessura da fase porosa 0,5 μm). As medidas para o naftaleno eluído de uma coluna de sílica C_{18} (50 mm de comprimento \times 4,6 mm de diâmetro) foram feitas com uma mistura de 60% em volume de acetonitrila/40% em volume de água a 24°C. [Cortesia de MAC-MOD Analytical, Chadds Ford, PA.]

Partículas de tamanho menor implicam

- número de pratos maior
- pressão maior
- tempo ótimo de corrida cromatográfica menor
- limite de detecção menor

A **viscosidade** mede a resistência de um fluido em escoar. Quanto mais viscoso um líquido, menos ele flui a uma dada pressão.

Analogia entre o fluxo de um fluido e a corrente elétrica:

Potência elétrica (W) = corrente × potencial

Geração de calor na cromatografia:

Potência (W) = $\frac{\text{vazão}}{\text{volumétrica}} \times \text{queda de pressão}$
 $\frac{\text{m}^3/\text{s}}{\text{Pa}} = \text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^2)$

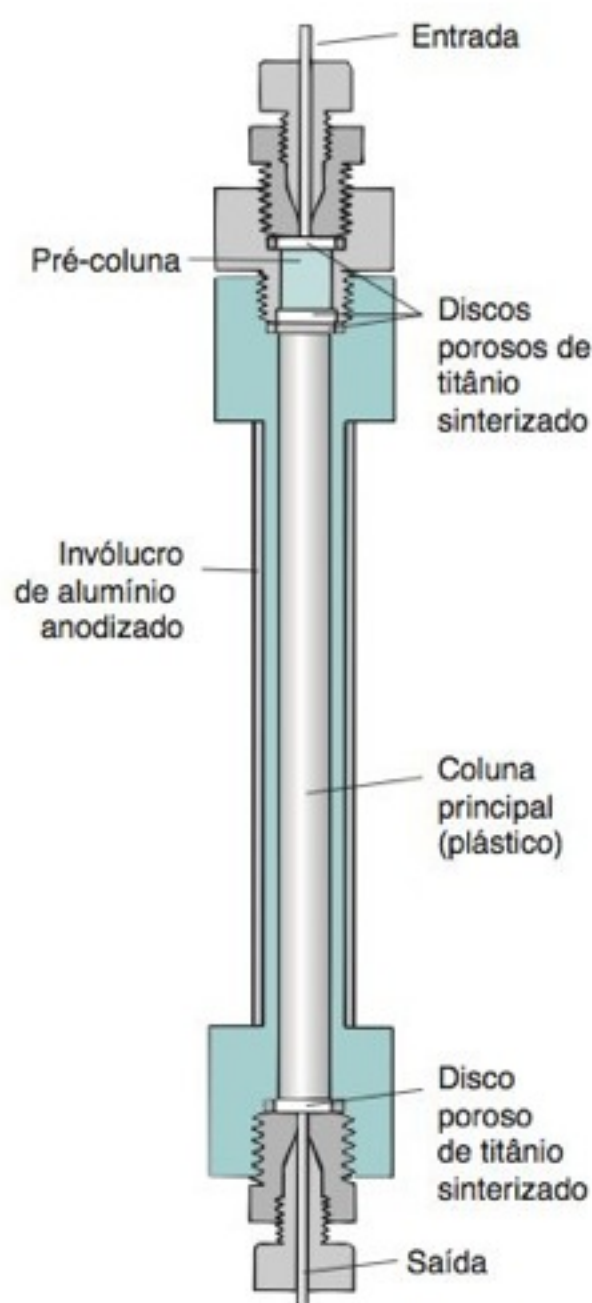


FIGURA 24-4 Coluna de CLAE com uma pré-coluna substituível para coletar as impurezas que são adsorvidas irreversivelmente. Discos de titânio sinterizado distribuem o líquido uniformemente sobre todo o diâmetro da coluna. [Cortesia de Upchurch Scientific, Oak Harbor, WA.] Na Figura 24-1, o sentido do fluxo é de baixo para cima, que é o inverso do sentido do fluxo mostrado nesta figura.

Deemter para um tempo de equilíbrio finito. A vazão ótima para partículas menores é maior do que para partículas grandes, pois os solutos se difundem através de distâncias menores.

Um benefício adicional para pequenos tamanhos de partículas, associado com uma coluna estreita e alta vazão, é que o analito não é diluído em demasia enquanto percorre a coluna. O limite de quantificação na Figura 24-2c (50 µg/L) é quatro vezes menor do que o limite de quantificação na Figura 24-2a (200 µg/L).

Uma limitação imposta pelo pequeno tamanho das partículas é a resistência ao fluxo do solvente. A pressão necessária para mover o solvente através da coluna é

$$P = f \frac{u_x \eta L}{\pi r^2 d_p^2} \quad (24-2)$$

em que u_x é a vazão linear, η é a viscosidade do solvente, L é o comprimento da coluna, r é o raio da coluna e d_p é o diâmetro da partícula. O fator f depende do formato e do empacotamento da partícula. O significado físico da Equação 24-2 é que a pressão na CLAE é proporcional à vazão e ao comprimento da coluna, e inversamente proporcional ao quadrado do raio da coluna (ou diâmetro) e ao quadrado do tamanho da partícula. A diferença entre os cromatogramas *a* e *b* na Figura 24-2 é que o tamanho da partícula foi diminuído de 4,0 µm para 1,7 µm e o diâmetro da coluna, de 4,6 mm para 2,1 mm. Por isso, a pressão necessária precisa aumentar de um fator de $(4,6 \text{ mm}/2,1 \text{ mm})^2 (4 \text{ µm}/1,7 \text{ µm})^2 = 27$. Isto é, é necessária uma pressão 27 vezes maior para operar a coluna na Figura 24-2b.

Até recentemente, a CLAE operava em pressões de ~7-40 MPa (70-400 bar, 1 000-6 000 libras/polegada²) para atingir vazões de ~0,5-5 mL/min. Em 2004, tornaram-se disponíveis equipamentos comerciais que podiam utilizar tamanhos de partículas entre 1,5 e 2 µm em pressões de até 100 MPa (1 000 bar, 15 000 libras/polegada²). Esses equipamentos promoveram uma melhora substancial na resolução ou no decréscimo do tempo de corrida cromatográfica. A Tabela 24-1 mostra o desempenho teórico para diferentes tamanhos de partículas; tal desempenho foi utilizado em pesquisas com equipamento de ultra-alta pressão. A cromatografia com partículas de diâmetro 1,5-2 µm em pressões elevadas é normalmente chamada de CLUE (Cromatografia Líquida de Ultraeficiência, a abreviatura em inglês é UPLC para "Ultra Performance Liquid Chromatography"), que é uma marca registrada de Waters Corporation. Os picos eluídos de uma coluna de CLUE podem ser tão estreitos que não há tempo suficiente para uma detecção por espectrometria de massa.

Outra limitação do pequeno tamanho das partículas é o aumento do aquecimento devido ao atrito conforme o solvente é forçado a passar através das partículas.⁸ O centro da coluna é mais quente do que a parede externa, e a saída é mais quente do que a entrada. Uma coluna de 2,1 mm de diâmetro contendo partículas de 1,7 µm eluídas com acetonitrila gera uma diferença de temperatura de cerca de 10°C entre a entrada e a saída da coluna para uma vazão de 1,0 mL/min. O centro da coluna pode ser cerca de 2°C mais quente do que a parede. Para evitar uma banda excessivamente alargada pela diferença de temperatura, o diâmetro da coluna deve ser ≤ 2,1 mm para partículas de 1,7 µm.

A Coluna

As colunas têm um custo elevado e se degradam com facilidade pela ação da poeira ou de partículas sólidas presentes na amostra ou no solvente e pela adsorção irreversível de impurezas, também provenientes da amostra ou do solvente. Para evitar a introdução de material particulado no interior da coluna, as amostras devem ser centrifugadas e/ou filtradas através de um filtro de 0,5 µm antes de serem introduzidas nos frascos (*vials*) em um amostrador automático ou aspiradas por uma seringa em caso de injeção manual. Um filtro em linha de 0,5 µm deve ser instalado imediatamente à saída do amostrador automático.

TABELA 24-1 Eficiência em função do diâmetro da partícula

Tamanho da partícula d_p (µm)	Tempo de retenção (min)	Número de pratos (N)	Pressão necessária (bar)
5,0	30	25 000	19
3,0	18	42 000	87
1,5	9	83 000	700
1,0	6	125 000	2 300

NOTA: Desempenho teórico de uma coluna capilar de 33 µm de diâmetro × 25 cm de comprimento, para uma altura mínima de prato com um soluto de fator de retenção $k = 2$ e um coeficiente de difusão $= 6,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, usando-se como eluente uma mistura de água e acetonitrila.

FONTE: J. E. MacNair, K. D. Patel e J. W. Jorgenson, "Ultrahigh-Pressure Reversed-Phase Capillary Liquid Chromatography with 1.0 µm Particles," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 700.

O equipamento de CLAE na Figura 24-1 emprega colunas de plástico ou de aço de comprimento igual a 5-30 cm e diâmetro interno de 1-5 mm (Figura 24-4). A entrada da coluna principal é protegida por uma pequena **pré-coluna** contendo a mesma fase estacionária presente na coluna principal. As partículas finas e os solutos fortemente adsorvidos são retidos pela pré-coluna, que é substituída periodicamente quando a pressão da coluna aumenta ou após um determinado número de injeção ou período de operação. Enquanto as pré-colunas fazem sentido para colunas cromatográficas com 10 a 30 cm de comprimento, muitos usuários consideram que a pré-coluna não tem uma relação custo-benefício que justifique seu emprego em colunas com 5 cm de comprimento.

O aquecimento de uma coluna cromatográfica⁹ geralmente diminui a viscosidade do solvente, reduzindo assim a pressão necessária ou permitindo um fluxo mais rápido. O aumento da temperatura diminui os tempos de retenção (Figura 22-19) e melhora a resolução devido ao aumento da velocidade de difusão dos solutos. Entretanto, o aumento da temperatura pode degradar a fase estacionária e diminuir o tempo de vida útil da coluna. Quando a temperatura da coluna não é controlada, ela flutua de acordo com a temperatura ambiente. O uso de uma coluna aquecida, cuja temperatura é fixada 10°C acima da temperatura ambiente, melhora a reprodutibilidade dos tempos de retenção e a precisão da análise quantitativa. Alguns especialistas em cromatografia conduzem rotineiramente as separações a 50 ou 60°C. Para uma coluna aquecida, a fase móvel precisa passar através de uma serpentina de metal preaquecida posicionada entre o injetor e a coluna, de modo que o solvente e a coluna fiquem na mesma temperatura. Se as temperaturas forem diferentes, os picos se distorcem e o tempo de retenção muda.

Até recentemente, o diâmetro mais comum de uma coluna de CLAE era de 4,6 mm. Hoje, o diâmetro mais comum é de 2,1 mm. As colunas estreitas são mais compatíveis com os espectrômetros de massa, que requerem uma vazão de solvente pequena. As colunas estreitas necessitam de menos amostras e produzem menos rejeitos. Os instrumentos concebidos para colunas de 4,6 mm de diâmetro também podem funcionar com as de 2,1 mm. Os instrumentos que utilizam colunas mais estreitas do que 2,1 mm de diâmetro precisam ser especialmente projetados para reduzir o alargamento das bandas na saída da coluna. Colunas capilares tão estreitas como 25 µm podem ser usadas.

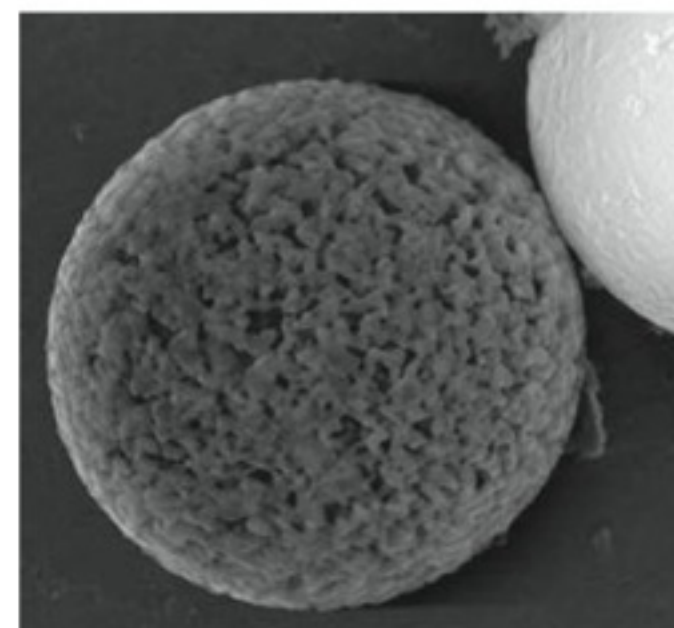


FIGURA 24-5 Microfotografia de varredura eletrônica de partículas de sílica microporosa usadas em cromatografia, com 4,4 µm de diâmetro, obtida em um experimento em batelada feito por K. Wyndham na empresa Waters Corporation. [A foto foi gentilmente cedida por J. Jorgensen, Universidade da Carolina do Norte.]

A Fase Estacionária

Os suportes mais comuns são constituídos por **partículas microporosas** de sílica, que são permeáveis ao solvente e têm uma área superficial de várias centenas de metros quadrados por grama (Figura 24-5). A maior parte dos tipos de sílica não deve ser usada acima de pH 8, pois elas se dissolvem em soluções básicas. A Figura 24-6 mostra as estruturas da sílica

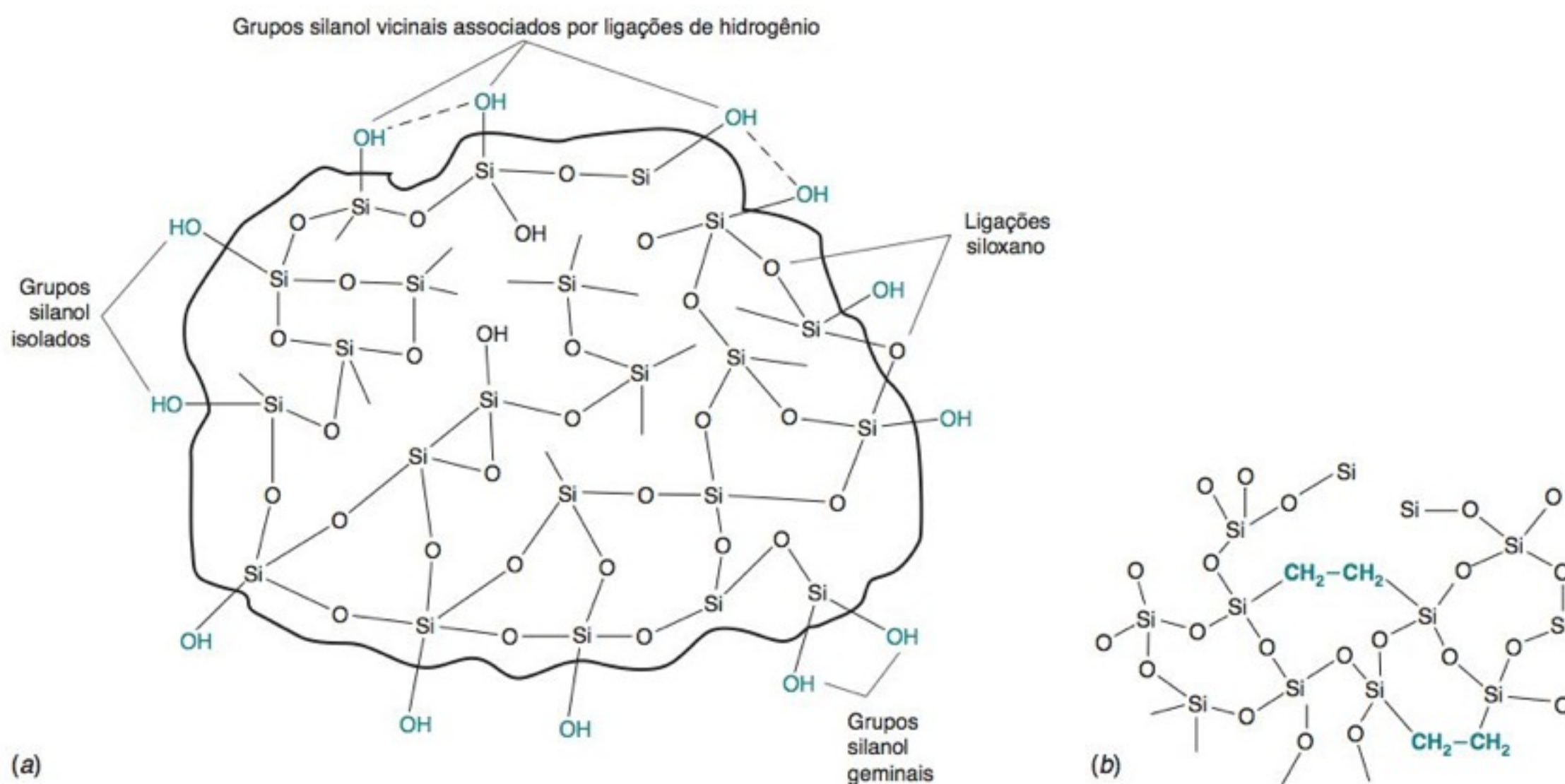
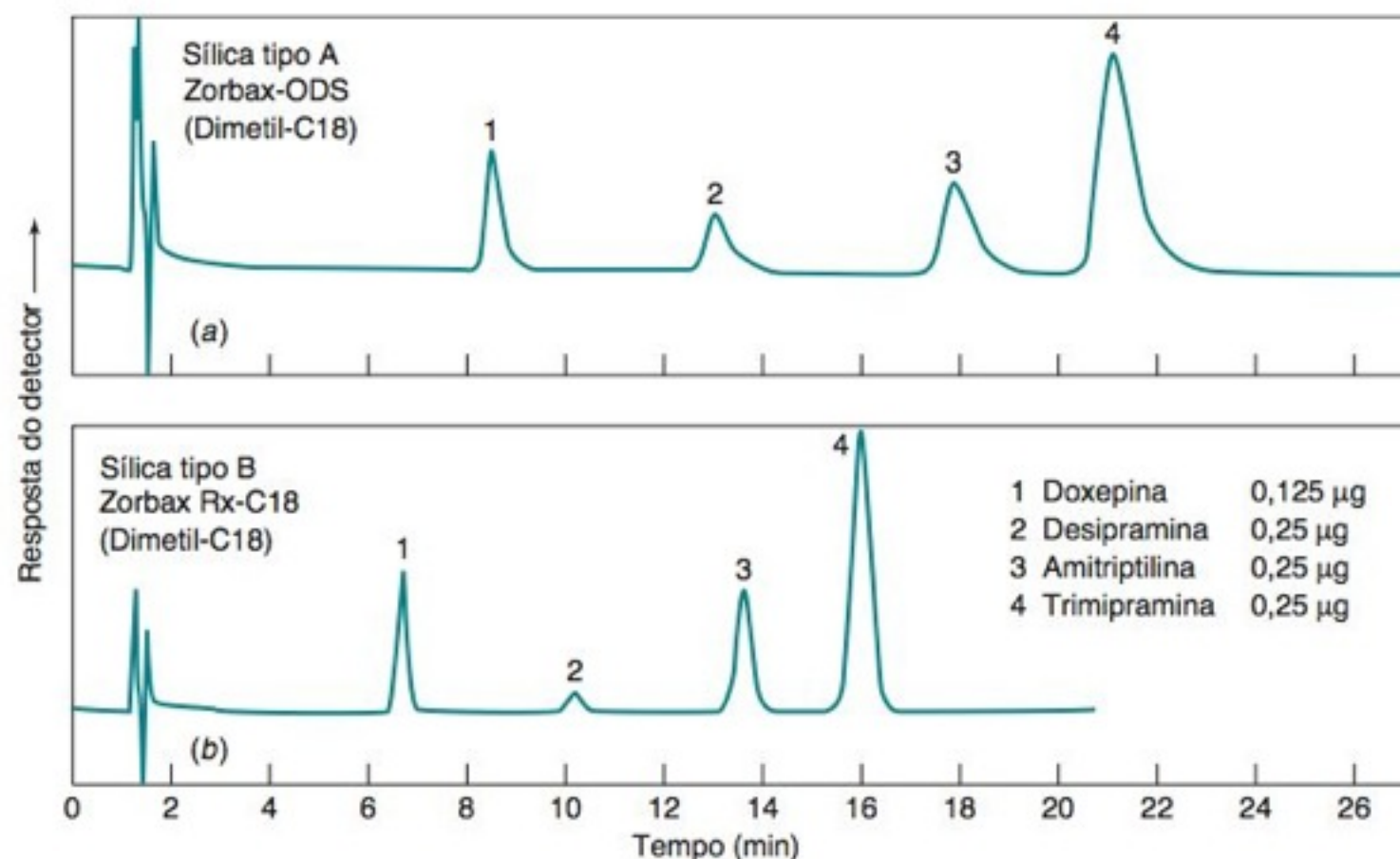


FIGURA 24-6 (a) Estrutura esquemática da partícula de sílica. [De R. E. Majors, *LGC*, maio 1997, p. 58.]

(b) A sílica resistente à hidrólise básica contém pontes de etileno no lugar das pontes de óxido entre alguns átomos de silício. A estrutura com ponte de etileno é mais rígida e apropriada para partículas com diâmetro <2 µm, que devem suportar altas pressões.

FIGURA 24-7 Formação de cauda em aminas básicas sobre sílica. (a) O suporte de sílica do tipo A dá origem a picos distorcidos. (b) A sílica do tipo B, menos ácida, com poucos grupos Si—OH e menos impurezas metálicas, dá origem a picos simétricos com tempos de retenção menores. Em ambos os casos, a cromatografia foi realizada com uma coluna de 0,46 × 15 cm, eluída a 1,0 mL/min, a 40°C, com acetonitrila a 30% v/v e tampão de fosfato de sódio a 70% v/v (pH 2,5), contendo trietilamina a 0,2% em massa e ácido trifluoroacético a 0,2% em massa. O detector mediu a absorbância no ultravioleta em 254 nm. Aditivos como a trietilamina e o ácido trifluoroacético são frequentemente usados para mascarar os sítios de absorção forte, de modo a reduzir a formação de cauda nos cromatogramas. [De J. J. Kirkland, *Am. Lab.*, junho 1994, p. 28K.]

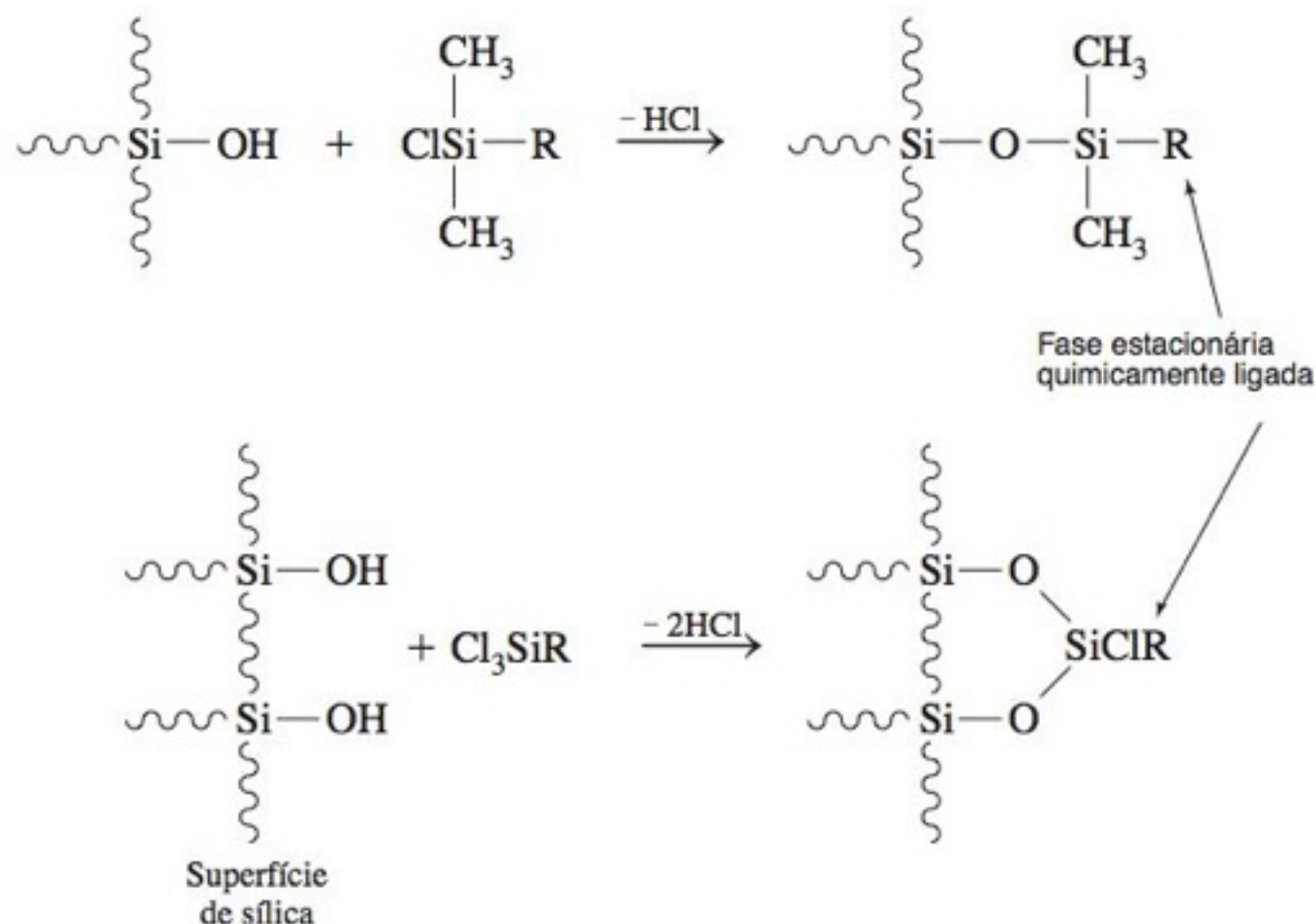


comum e da sílica com pontes etileno, que resiste à hidrólise até pH 12.¹⁰ Para a separação de compostos básicos, em pH entre 8 e 12, pode ser usada a sílica com pontes de etileno ou suportes poliméricos como o poliestireno (Figura 25-1). A fase estacionária, neste último caso, encontra-se ligada covalentemente ao polímero.

Uma superfície de sílica (Figura 24-6) tem até 8 µmol de grupos silanol (Si—OH) por metro quadrado. Os grupos silanol se encontram protonados quando o pH do meio está entre ~2-3. Eles se dissociam em Si—O⁻ em uma ampla faixa de pH superior a 3. Os grupos Si—O⁻ expostos retêm fortemente as bases protonadas (como RNH₃⁺) e provocam a formação de cauda (Figura 24-7). As impurezas metálicas na sílica do tipo A também causam formação de cauda. A sílica do tipo B na Figura 24-7 apresenta poucos grupos silanol expostos e menos impurezas metálicas; é o tipo mais usado hoje. A sílica do tipo C provoca ainda menos formação de cauda, pois 90% dos grupos Si—OH são substituídos por ligações Si—H, que não retêm solutos através de ligações de hidrogênio.

A sílica nua pode ser usada como fase estacionária para a cromatografia de adsorção. Normalmente, a cromatografia de partição líquido-líquido é feita com uma **fase estacionária quimicamente ligada**, presa covalentemente à superfície da sílica por meio de reações como

Grupos silanol residuais sobre a superfície da sílica se tornam inativos com grupos trimetilsilila, através da reação com ClSi(CH₃)₃, para eliminar os sítios de adsorção polar que provocam a formação de cauda.



Fases polares comuns

R = (CH ₂) ₃ NH ₂	amino
R = (CH ₂) ₃ C≡N	ciano
R = (CH ₂) ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	diol

Fases apolares comuns

R = (CH ₂) ₁₇ CH ₃	octadecil
R = (CH ₂) ₇ CH ₃	octil
R = (CH ₂) ₃ C ₆ H ₅	fenil
R = (CH ₂) ₃ C ₆ F ₅	F ₅ -fenil

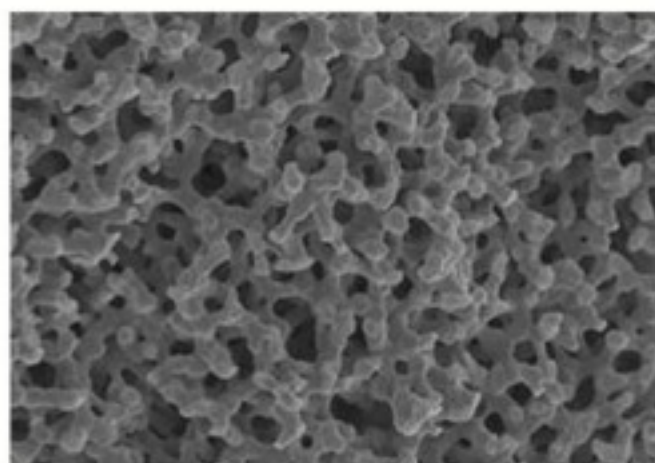
Existem $\sim 4 \mu\text{mol}$ de grupos R por metro quadrado de área superficial do suporte, com pouco vazamento da fase estacionária a partir da coluna durante a cromatografia.

A fase estacionária octadecil (C_{18}), normalmente conhecida pela abreviatura ODS (octadecilsilano), é de longe a fase mais usada na CLAE. Os fatores de retenção para um dado soluto em colunas com mesma fase estacionária nominal de diferentes fabricantes variam bastante. Muito disso se deve às diferentes áreas superficiais das diferentes colunas.¹¹

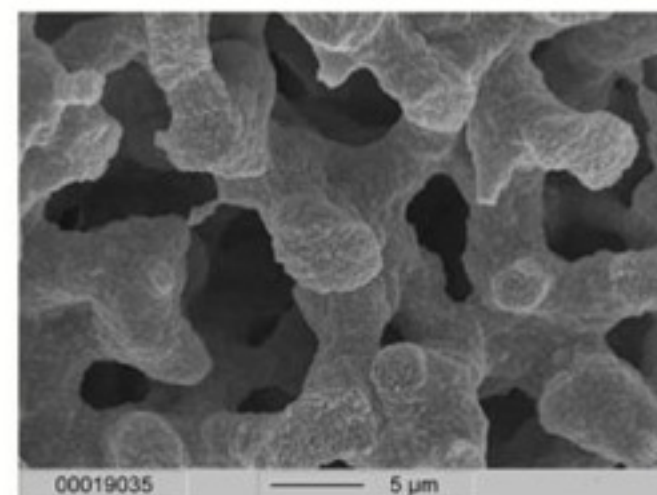
BOXE 24-1 Colunas de Sílica com Estrutura Monolítica



Bastões de sílica monolítica.



Estrutura do bastão mostrando poros de $\sim 2 \mu\text{m}$.



Vista ampliada. Poros invisíveis com 13 nm estão localizados dentro do esqueleto de sílica.

[As fotos são cortesia de D. Cunningham, Merck KGaA, Darmstadt, Alemanha.]

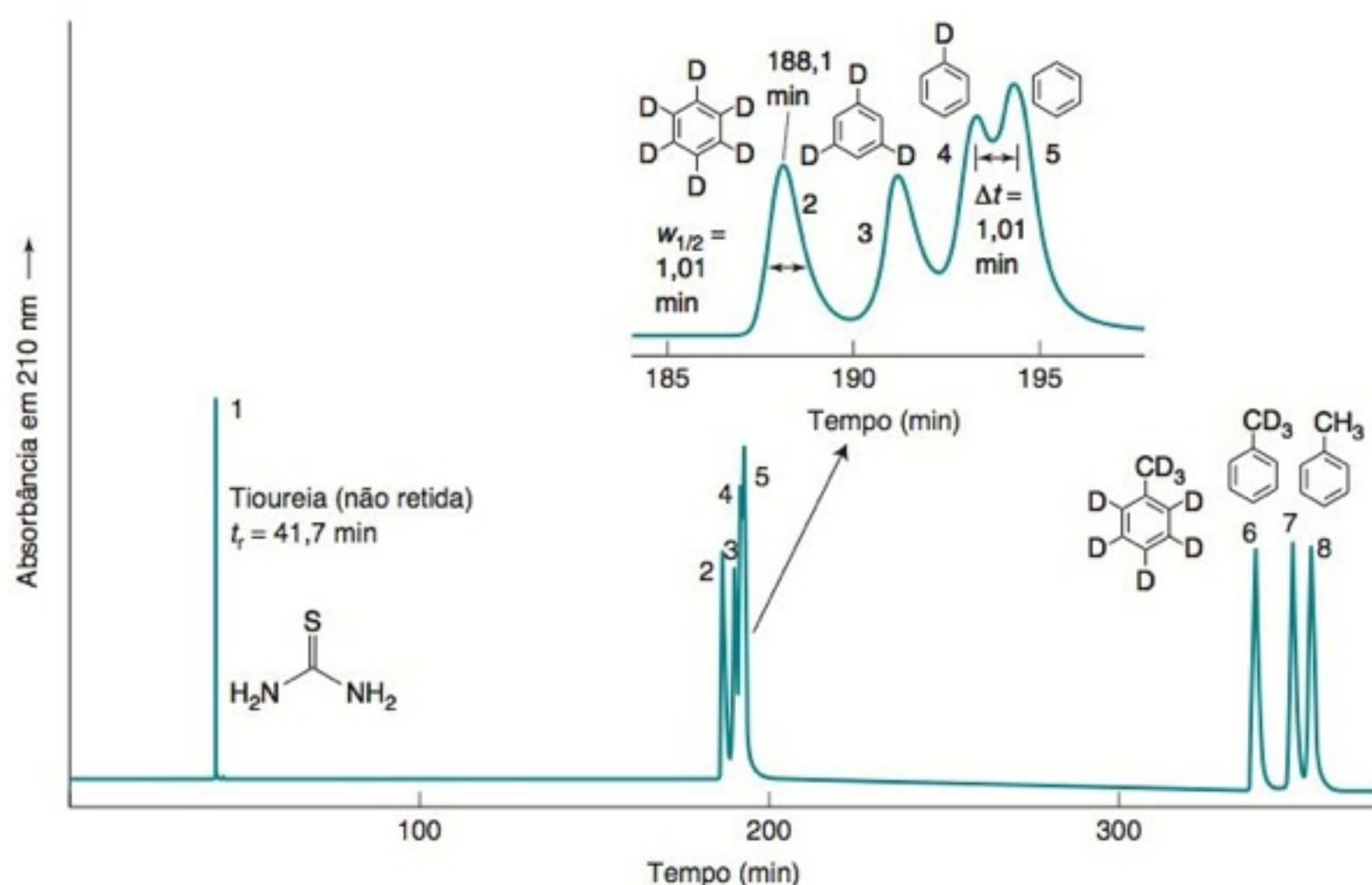
Tempo é dinheiro. Em laboratórios comerciais de análise, quanto mais rápida uma análise for feita, menor será o seu custo. As colunas de sílica com estrutura monolítica nos possibilitam aumentar a vazão na cromatografia líquida, mantendo uma boa separação.¹²

Cada uma das colunas, vistas na fotografia à esquerda na figura neste box, é um bastão único de sílica porosa polimerizada a partir de precursores líquidos. As micrografias adjacentes mostram o esqueleto de sílica com poros de $\sim 2 \mu\text{m}$. A parte interna do esqueleto contém uma rede mais fina de poros com $\sim 13 \text{ nm}$, muito pequenos para serem visualizados nas microfotografias. Cerca de 80% do volume de cada bastão é espaço vazio. A área superficial é de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, que é comparável, favoravelmente, com a dos melhores materiais disponíveis para o uso como fase estacionária. Para a cromatografia de fase reversa, C_{18} ou outras fases ligadas quimicamente são presas à sílica. Depois da fabricação, o bastão de sílica é firmemente encapsulado dentro

de um tubo plástico de poliéter-éter-cetona, que é resistente ao ataque de produtos químicos.

Devido à sua estrutura rígida e aberta, o solvente flui através da coluna monolítica com relativamente pouca resistência. A mesma pressão necessária para obter uma vazão de $1 \text{ mL}/\text{min}$ com partículas esféricas de $3,5 \mu\text{m}$ propicia uma vazão de $9 \text{ mL}/\text{min}$ em uma coluna monolítica. Em $9 \text{ mL}/\text{min}$, a altura do prato teórico na coluna monolítica é apenas 50% maior que a altura mínima do prato teórico observada em $2 \text{ mL}/\text{min}$.

Com uma baixa resistência ao fluxo de solvente, as colunas com estrutura monolítica podem ser fabricadas com comprimentos longos a fim de se obter separações extraordinárias nas pressões usuais da CLAE. O cromatograma visto a seguir mostra a resolução de moléculas de benzeno e de tolueno deuterados obtida em uma análise com uma coluna de 440 cm de comprimento e $0,1 \text{ mm}$ de diâmetro, com um equipamento normal de CLAE a uma pressão de 396 bar.



Separação de moléculas isotópicas em uma coluna monolítica de sílica C_{18} eluídas com $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (30:70 v/v) a 30°C . [De K. Miyamoto, T. Hara, H. Kobayashi, H. Morisaka, D. Tokuda, K. Horie, K. Koduki, S. Makino, O. Nuñez, C. Yang, T. Kawabe, T. Ikegami, H. Takubo, Y. Ishihama e N. Tanaka, "High-Efficiency Liquid Chromatographic Separation Utilizing Long Monolithic Silica Capillary Columns", *Anal. Chem.* **2008**, 80, 8741.]

A fase estacionária bidentada C_{18} aumenta a estabilidade em pH acima de 8:

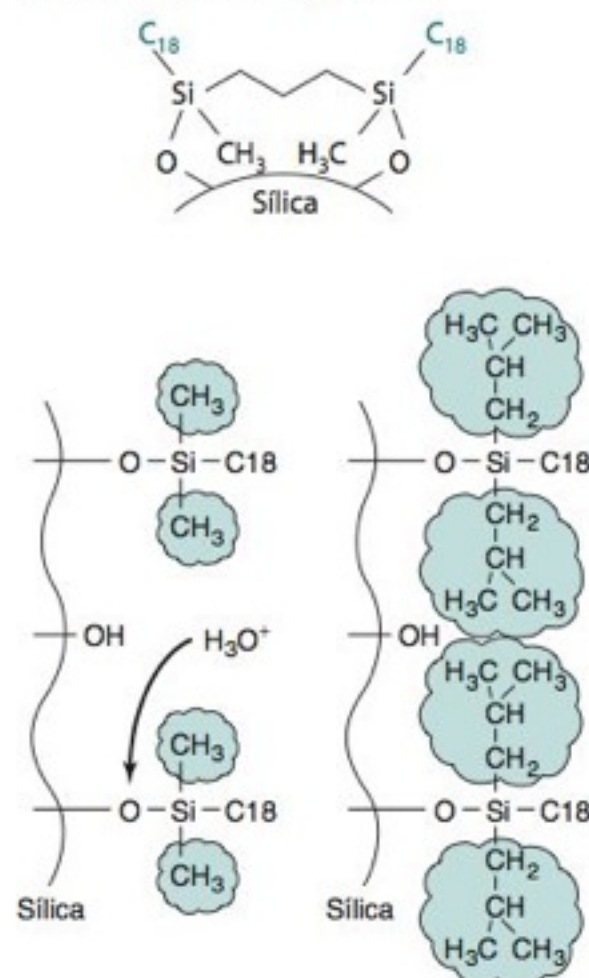
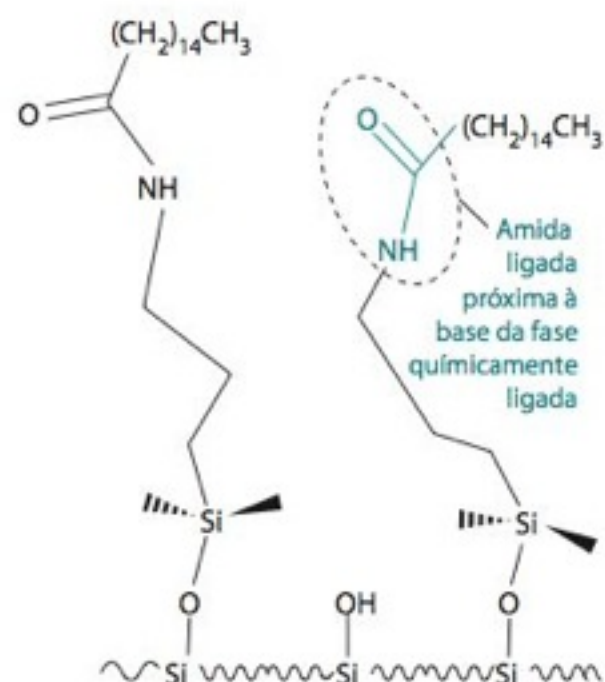


FIGURA 24-8 Os volumosos grupos isobutil protegem as ligações siloxano da hidrólise em pH baixo. [De J. J. Kirkland, *Am. Lab.*, junho 1994, p. 28K.]



Fases apolares ligadas à sílica contendo grupos polares amida ligados fornecem uma seletividade diferente em relação à fase C_{18} , produzem um melhor formato dos picos das bases e toleram um eluente inteiramente aquoso.

FIGURA 24-9 Separação rápida de proteínas sobre sílica C_{18} superficialmente porosa, em uma coluna de 2,1 x 75 mm contendo Poroshell 300SB- C_{18} . Fase móvel A: solução aquosa de ácido trifluoroacético a 0,1% em massa. Fase móvel B: solução de ácido trifluoroacético a 0,07% em massa em acetonitrila. O solvente foi mudado continuamente entre A 95%(v/v)/B 5%(v/v) até B 100%(v/v) em 1 minuto. Vazão = 3 mL/min, a 70°C, em 26 Mpa (260 bar), com detecção no ultravioleta em 215 nm. Picos: 1, angiotensina II; 2, neurotensina; 3, ribonuclease; 4, insulina; 5, lisozima; 6, mioglobina; 7, anidrase carbônica; 8, ovalbumina. [De R. E. Majors, *LCGC Column Technology Supplement*, junho 2004, p. 8K. Cortesia de Agilent Technologies.]

A fase apolar perfluorofenil (F_5 -fenil) apresenta seletividades diferentes daquelas da fase octadecil, e pode ser especialmente útil na separação de compostos aromáticos. A separação de lipídios de membranas celulares, mostrada na abertura deste capítulo, foi realizada com uma coluna polar contendo grupos ciano.

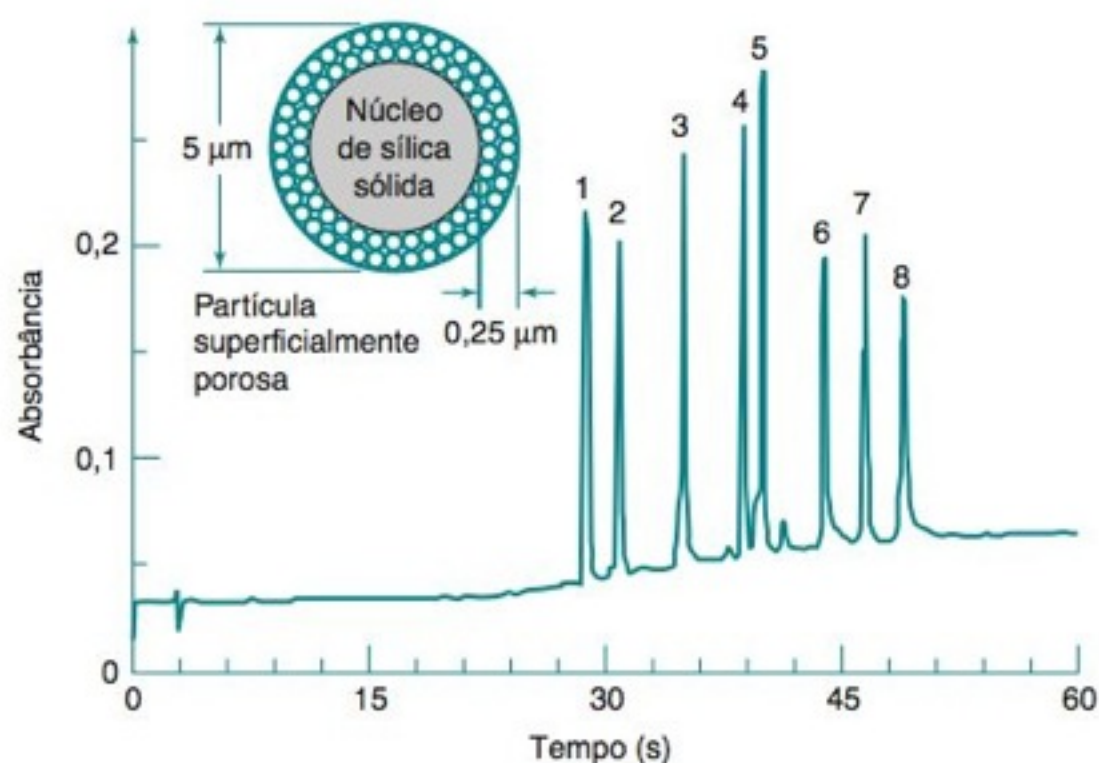
A ligação siloxano ($Si-O-SiR$) hidrolisa abaixo de pH 2. Por isso, a CLAE, com uma fase quimicamente ligada sobre um suporte de sílica, é geralmente limitada a uma faixa de pH entre 2 e 8. Se os volumosos grupos isobutil encontram-se ligados ao átomo de silício da fase quimicamente ligada (Figura 24-8), a fase estacionária é protegida do ataque do H_3O^+ e é estável por mais tempo em pH baixo, mesmo em temperatura elevada (por exemplo, pH 0,9 a 90°C). O Boxe 24-1 descreve as fases estacionárias com estrutura monolítica.

Outro tipo de fase estacionária apolar apresenta um grupo polar ligado. O exemplo na margem ao lado consiste em uma longa cadeia hidrocarbônica com um grupo polar amida próximo à sua base. Os grupos polares ligados fornecem uma seletividade diferenciada em relação às fases estacionárias C_{18} , um melhor formato dos picos das bases e total compatibilidade com uma fase aquosa. Outras fases estacionárias apolares não podem ser expostas a uma fase 100% aquosa porque torna-se posteriormente muito difícil reequilibrá-las com uma fase orgânica.

A Figura 24-9 mostra uma separação rápida de proteínas em **partículas superficialmente porosas**, que consiste em uma camada de sílica porosa de 0,25 μm de espessura sobre um núcleo de sílica não porosa de 5 μm de espessura. Uma fase estacionária, como C_{18} , é ligada à fina e porosa camada exterior. A transferência de massa do soluto para o interior de uma camada fina de 0,25 μm de espessura é 10 vezes mais rápida do que a transferência de massa para o interior de uma partícula totalmente porosa com um raio de 2,5 μm , proporcionando alta eficiência em altas vazões. As partículas superficialmente porosas são especialmente indicadas para separações de macromoléculas, como as proteínas, que se difundem mais devagar do que as moléculas pequenas. A Figura 24-3 mostrou que a curva de van Deemter para partículas superficialmente porosas com um diâmetro total de 2,7 μm e uma espessura de camada porosa de 0,5 μm é comparável àquela de uma partícula totalmente porosa convencional com um diâmetro de 1,8 μm . As partículas superficialmente porosas permitem separações comparáveis àquelas obtidas com as partículas totalmente porosas de 1,8 μm sem que sejam necessárias pressões tão elevadas.

Carbono grafítico poroso depositado sobre sílica¹³ é uma fase estacionária que exibe uma retenção maior de compostos apolares do que a retenção pelo C_{18} . A grafita tem alta afinidade por compostos polares e permite a separação de isômeros que não podem ser separados com C_{18} . Além disso, essa fase estacionária é estável na presença de um ácido 10 M ou de uma base 10 M.

As companhias farmacêuticas normalmente separam os dois enantiômeros (isômeros que são imagens especulares) de um fármaco porque cada enantiômero possui um efeito farmacológico diferente. Para resolver os enantiômeros, fases opticamente ativas ligadas, como aquelas mostradas na Figura 24-10 e no Exercício 24-B, são empregadas.¹² A Figura 24-10 mostra a geometria calculada para o medicamento quiral naproxeno ligado a um enantiômero da fase estacionária. As formas das imagens especulares do fármaco são denominadas *R* e *S*. As formas da imagem especular da fase estacionária são denominadas (*R,R*) e (*S,S*). A ligação do (*S*)-naproxeno à fase estacionária (*S,S*) é mais forte do que a ligação do (*R*)-naproxeno à fase estacionária (*S,S*). Portanto, o (*R*)-naproxeno é eluído antes do (*S*)-naproxeno na fase estacionária (*S,S*). Outras fases estacionárias quirais são baseadas em celulose substituída, em peptídeos cíclicos contendo açúcares como substituintes, e em ciclodextrinas (Boxe 23-1).



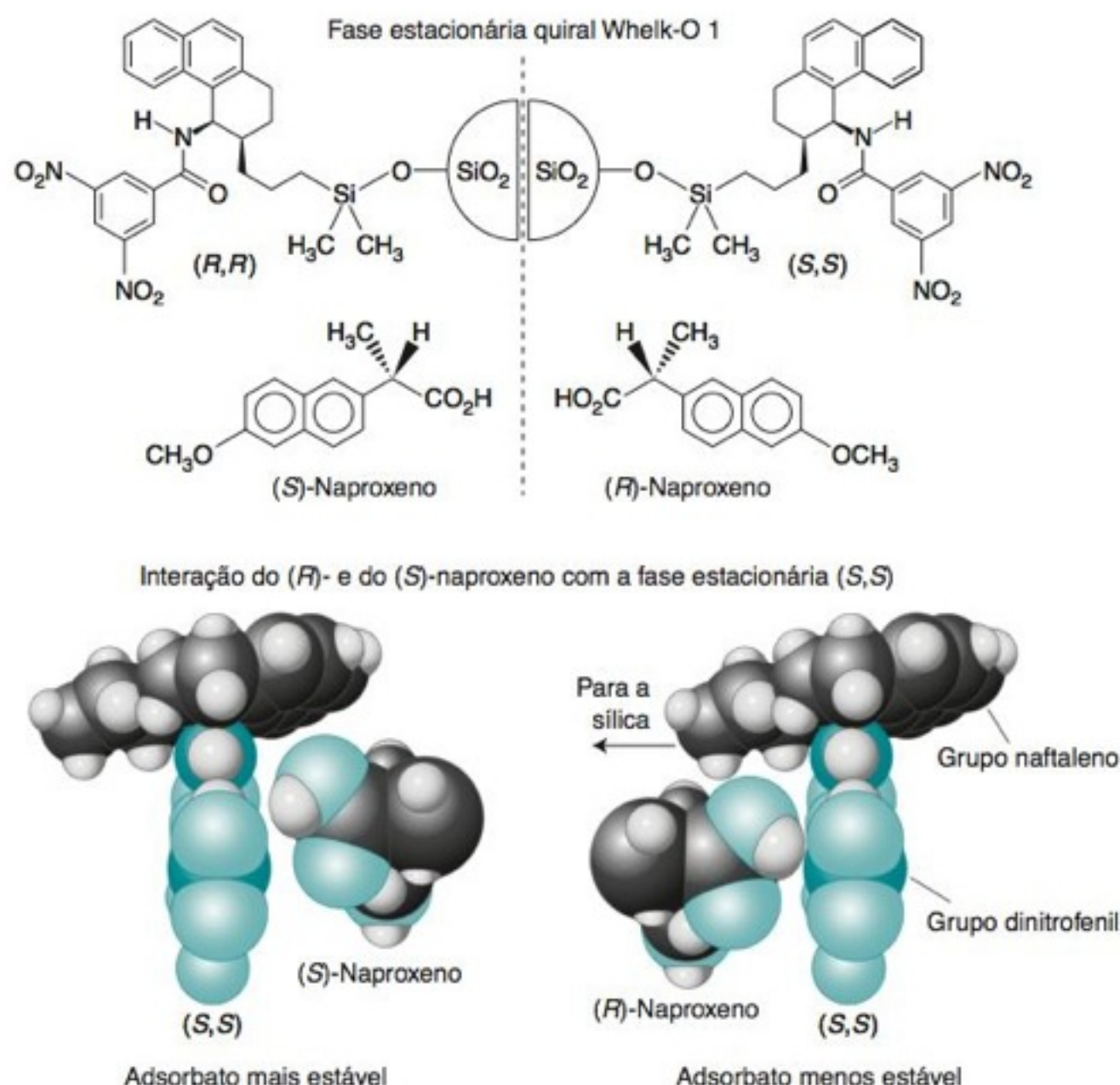


FIGURA 24-10 Interação dos enantiômeros do fármaco naproxeno com a fase estacionária quiral (S,S) Whelk-O 1. O (S)-naproxeno é mais fortemente adsorvido e, por isso, é retido por mais tempo na coluna. [De S. Ahuja, "A Strategy for Developing HPLC Methods for Chiral Drugs", *LCGC*, **2007**, 25, 1112.]

O Processo de Eluição

Na *cromatografia de adsorção*, as moléculas do solvente competem com as moléculas do soluto por sítios na fase estacionária (Figura 24-11 e Prancha 28 do Encarte em Cores). As capacidades relativas de diferentes solventes em eluir um determinado soluto sobre um adsorvente são, praticamente, independentes da natureza do soluto. A eluição ocorre quando o solvente desloca o soluto da fase estacionária.

Uma *série eluotrópica* ordena os solventes de acordo com suas capacidades relativas de deslocar solutos de um determinado adsorvente. A **força eluente**, ϵ° , é uma medida da energia de adsorção do solvente, com o valor para o pentano definido como 0 para a adsorção sobre sílica nua. A Tabela 24-2 ordena uma série de solventes por sua força eluente sobre sílica nua. Quanto mais polar o solvente, maior é a sua força eluente para a cromatografia de adsorção com sílica nua. Quanto maior a força eluente, mais rapidamente os solutos serão eluídos a partir da coluna.

A cromatografia de adsorção em sílica nua é um exemplo de uma **cromatografia de fase normal**, na qual usamos uma fase estacionária polar e um solvente menos polar. *Um solvente mais polar tem uma força eluente maior*. A **cromatografia de fase reversa** é mais usual. Nesse caso, a fase estacionária é apolar ou fracamente polar e o solvente é mais polar. *Um solvente*

Cromatografia de fase normal:

- fase estacionária polar
- o solvente mais polar tem força eluente maior

Cromatografia de fase reversa:

- fase estacionária apolar
- o solvente menos polar tem força eluente maior

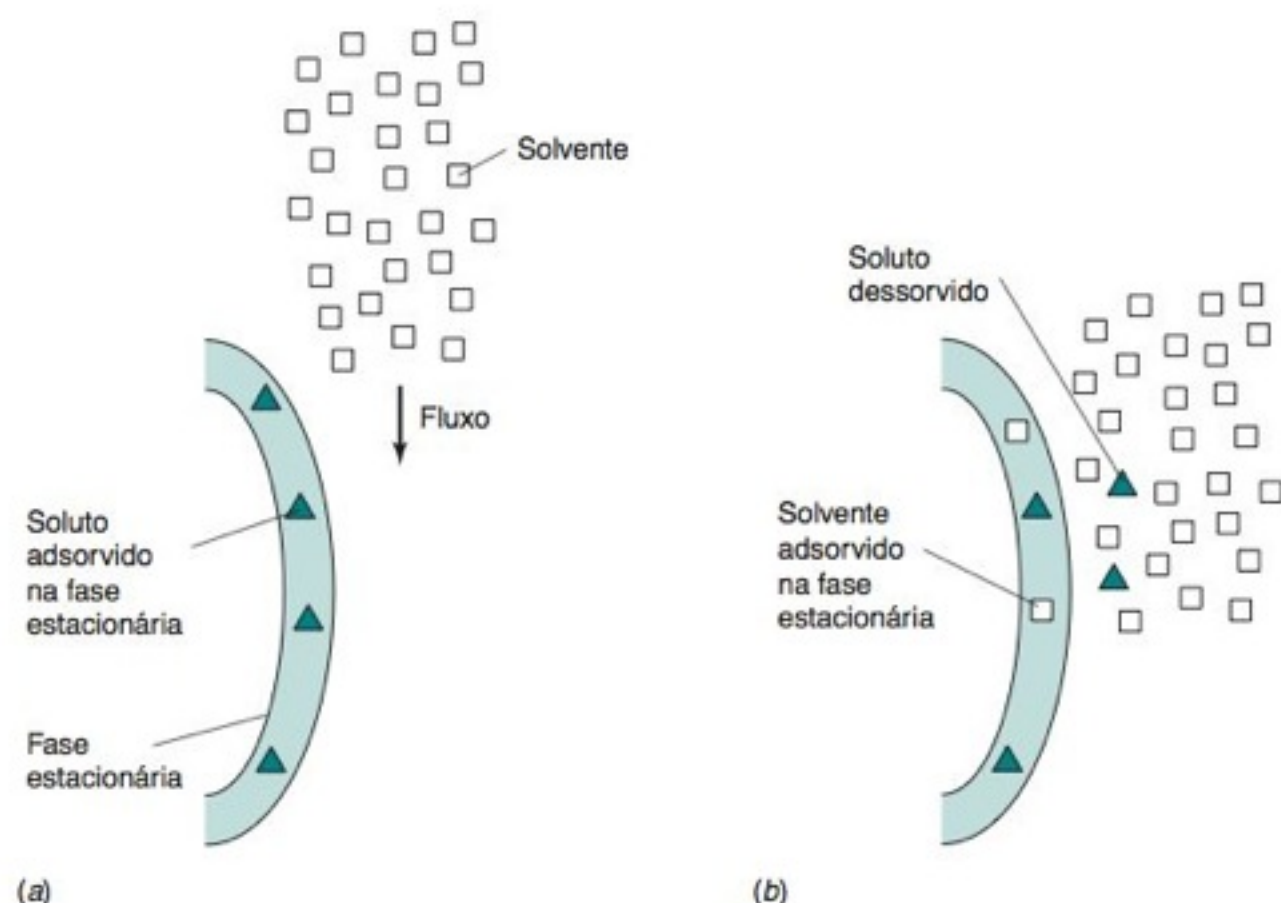


FIGURA 24-11 As moléculas de solvente competem com as moléculas de soluto pelos sítios de ligação na fase estacionária. Quanto maior a força eluente do solvente, mais facilmente ele deslocará o soluto.

menos polar tem uma força eluente maior. Em geral, a força eluente aumenta tornando a fase móvel mais semelhante à fase estacionária. A cromatografia de fase reversa elimina a cauda dos picos, pois a fase estacionária tem poucos sítios que podem adsorver fortemente um soluto e provocar a cauda (Figura 22-21). A cromatografia de fase normal é sensível a pequenas quantidades de água no eluente, mas a cromatografia de fase reversa não. O Boxe 24-2 descreve a interface solvente-fase estacionária na cromatografia de fase reversa.

TABELA 24-2 Séries eluotrópicas e comprimentos de onda de corte no ultravioleta para solventes usados na cromatografia de adsorção sobre sílica

Solvente	Força eluente (ϵ°)	Corte no ultravioleta (nm)
Pentano	0,00	190
Hexano	0,01	195
Heptano	0,01	200
Triclorotrifluoroetano	0,02	231
Tolueno	0,22	284
Clorofórmio	0,26	245
Diclorometano	0,30	233
Éter dietílico	0,43	215
Acetato de etila	0,48	256
Metil <i>t</i> -butil éter	0,48	210
Dioxano	0,51	215
Acetonitrila	0,52	190
Acetona	0,53	330
Tetraidrofurano	0,53	212
2-Propanol	0,60	205
Metanol	0,70	205

NOTA: O corte no ultravioleta para a água é 190 nm.

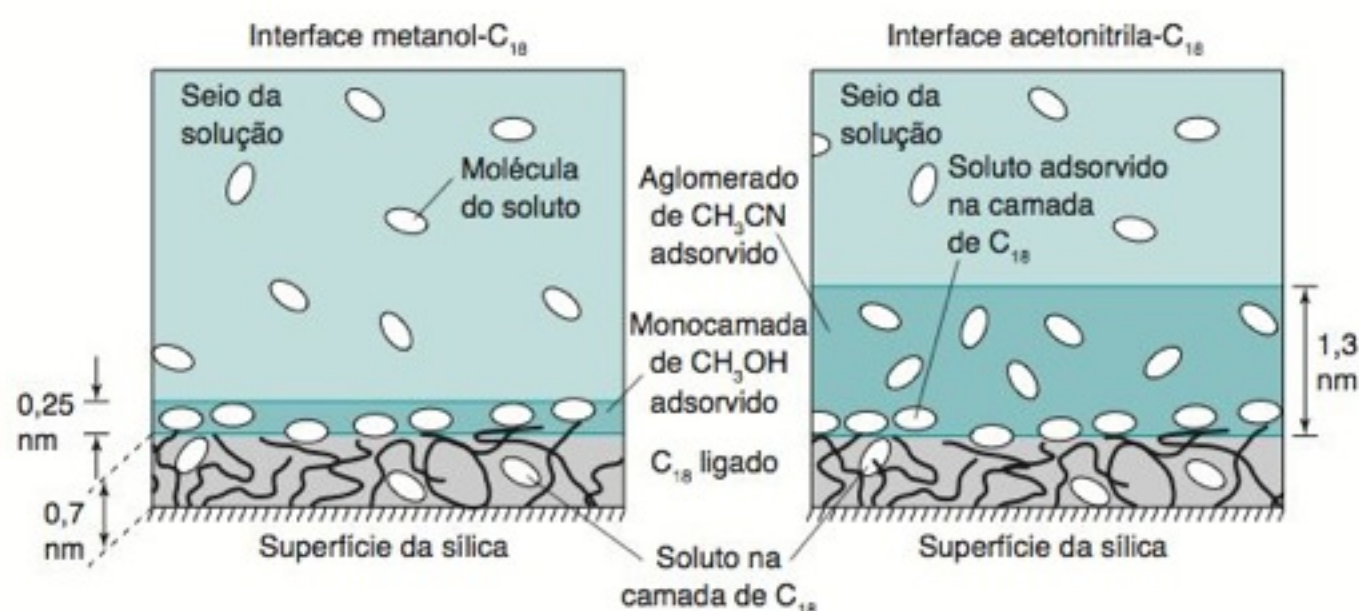
FONTES: L. R. Snyder, in *High-Performance Liquid Chromatography* (C. Horváth, ed.), Vol. 3 (New York: Academic Press, 1983); Burdick & Jackson Solvent Guide, 3rd ed. (Muskegon, MI: Burdick & Jackson Laboratories, 1990).

BOXE 24-2 Estrutura da Interface Solvente-Fase Estacionária

As camadas estruturadas do solvente na interface entre as fases estacionária e móvel influenciam a separação na cromatografia líquida. O diagrama a seguir mostra as camadas de solvente na superfície da sílica C_{18} na presença de uma mistura metanol/água (40:60 v/v) e acetonitrila/água (30:70 v/v), empregadas em estudos da adsorção de fenol e de cafeína. As composições 40:60 e 30:70 foram escolhidas porque elas têm quase a mesma força eluente.

O metanol forma uma *monocamada* (com espessura de uma molécula) de solvente adsorvido na superfície do C_{18} com uma espessura de 0,25 nm. A acetonitrila forma um aglomerado de

solvente adsorvido com espessura de 1,3 nm e com elevada capacidade para o soluto dissolvido. As moléculas adsorvidas de fenol e de cafeína podem permanecer no interior da camada de C_{18} ou na superfície externa da camada de C_{18} , ou ainda podem ser dissolvidas no aglomerado de CH_3CN . Cada tipo de sítio de adsorção tem uma energia de ligação e uma capacidade de ligação diferentes, o que afeta a forma da banda do soluto eluído de forma diferenciada sob várias concentrações do soluto. O aglomerado de CH_3CN adsorvido é um eluente mais forte do que o seio da solução orgânica/aquosa, o que explica por que a acetonitrila é um eluente mais forte do que o metanol.



Estrutura do solvente adsorvido na fase quimicamente ligada C_{18} na cromatografia de fase reversa. [Adaptado de F. Gritti e G. Guiochon, "Adsorption Mechanism in RPLC. Effect of the Nature of the Organic Modifier", *Anal. Chem.* **2005**, 77, 4257.]

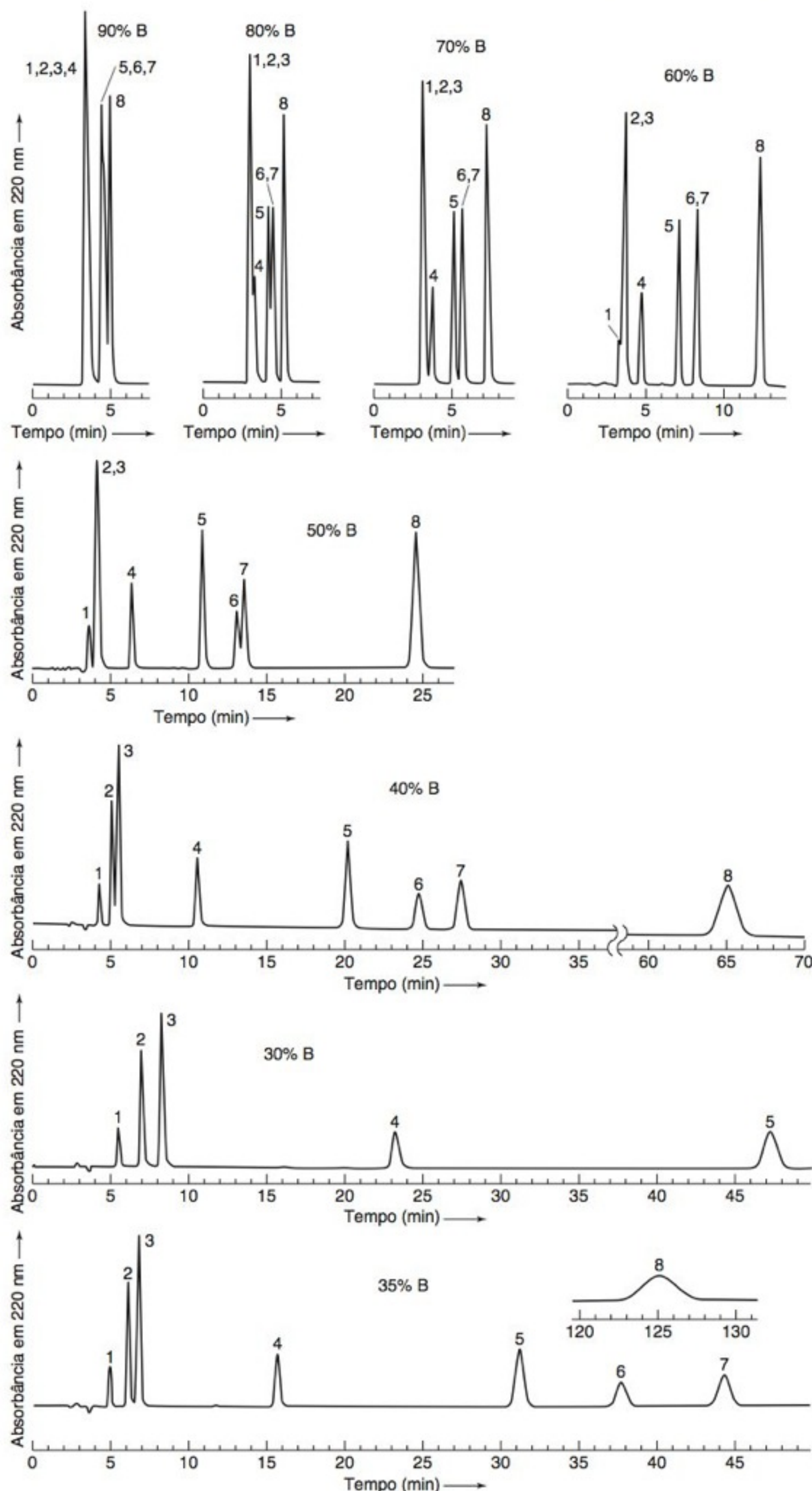
Eluição Isocrática e com Gradiente

A **eluição isocrática** é feita com um único solvente (ou com uma mistura de solventes de composição constante). Usamos uma **eluição com gradiente** quando um solvente não propicia uma eluição suficientemente rápida de todos os componentes. Neste caso, quantidades crescentes do solvente B são adicionadas ao solvente A para criar um gradiente contínuo.

A Figura 24-12 mostra o efeito do aumento da força eluente na eluição isocrática de oito compostos a partir de uma coluna de fase reversa. Em uma separação de fase reversa,

Eluição isocrática: somente um solvente

Eluição com gradiente: variação contínua na composição do solvente para aumentar a força eluente. O gradiente de eluição na CLAE é análogo à programação de temperatura na cromatografia gasosa. Para eluir os solutos mais fortemente retidos é necessária uma força eluente maior.



- Os tampões aquosos para a CLAE são preparados e o valor de pH é ajustado *antes* de se proceder a mistura com o solvente orgânico.¹⁵
- Devemos utilizar na CLAE água ultra-pura recentemente preparada por um sistema de purificação ou por destilação. A água extraí, em poucas horas de armazenamento, impurezas provenientes do vidro ou do polietileno.
- Para preparar B a 70%, por exemplo, misturamos 70 mL de B com 30 mL de A. O *resultado obtido é diferente* de se adicionar 70 mL de B a um balão volumétrico e diluir com A até 100 mL, pois há uma variação de volume quando A e B são misturados.

Problema geral de eluição: Para uma mistura complexa, as condições isocráticas podem ser frequentemente encontradas para produzir uma separação adequada dos primeiros picos eluídos ou para os últimos picos eluídos, mas não para ambos. Este problema nos leva a utilizar a eluição com gradiente.

FIGURA 24-12 Separação isocrática por CLAE de uma mistura de compostos aromáticos a 1,0 mL/min em uma coluna Hypersil ODS (C_{18} sobre sílica de 5 μ m) de 0,46 \times 25 cm, à temperatura ambiente ($\sim 22^\circ\text{C}$): (1) álcool benzílico; (2) fenol; (3) 3'-4'-dimetoxiacetofenona; (4) benzoína; (5) benzoato de etila; (6) tolueno; (7) 2,6-dimetoxitolueno; (8) o-metoxibifenila. O eluente consistiu em um tampão aquoso (simbolizado por A) e acetonitrila (simbolizada por B). A notação "B 90%" no primeiro cromatograma significa A a 10% v/v e B a 90% v/v. O tampão continha KH_2PO_4 25 mM e azida de sódio 0,1 g/L, e o pH foi ajustado o pH a 3,5 com HCl.

a força do eluente *diminui* quando o solvente se torna *mais* polar. O primeiro cromatograma (no topo à esquerda) foi obtido com um solvente formado por acetonitrila a 90% em volume e tampão aquoso a 10% em volume. A acetonitrila tem uma elevada força eluente e todos os compostos são eluídos rapidamente. Observamos apenas três picos devido à sobreposição. Normalmente, chamamos o solvente aquoso de A e o solvente orgânico de B. O primeiro cromatograma foi obtido com B a 90%. Quando a força eluente é reduzida pela troca da composição do solvente para B a 80%, há uma separação ligeiramente maior e são observados cinco picos. Em B a 60%, começamos a ver um sexto pico. Em B a 40%, existem oito picos distintos, mas os picos correspondentes aos compostos 2 e 3 não estão completamente resolvidos. Em B a 30%, todos os picos estariam resolvidos, mas a separação é muito demorada. Retornando a B a 35% (cromatograma inferior), todos os picos são separados em um pouco mais de 2 h (o que é ainda um tempo muito longo para certas aplicações).

BOXE 24-3 Tecnologia “Verde”: Cromatografia de Fluido Supercrítico

No diagrama de fase do dióxido de carbono, visto a seguir, o CO₂ sólido (gelo seco) está em equilíbrio com o CO₂ gasoso, na temperatura de -78,7°C e na pressão de 1,00 bar. O sólido *sublima* sem passar pela fase líquida. Em qualquer temperatura acima do *ponto triplo*, a -56,6°C, existe uma pressão na qual líquido e vapor coexistem como fases separadas. Por exemplo, a 0°C, o líquido está em equilíbrio com o gás a 34,9 bar. Movimentando-se ao longo da fronteira do equilíbrio líquido-gás, vemos que existem sempre duas fases até que o *ponto crítico* é alcançado a 31,3°C e 73,9 bar. *Acima desta temperatura, existe apenas*

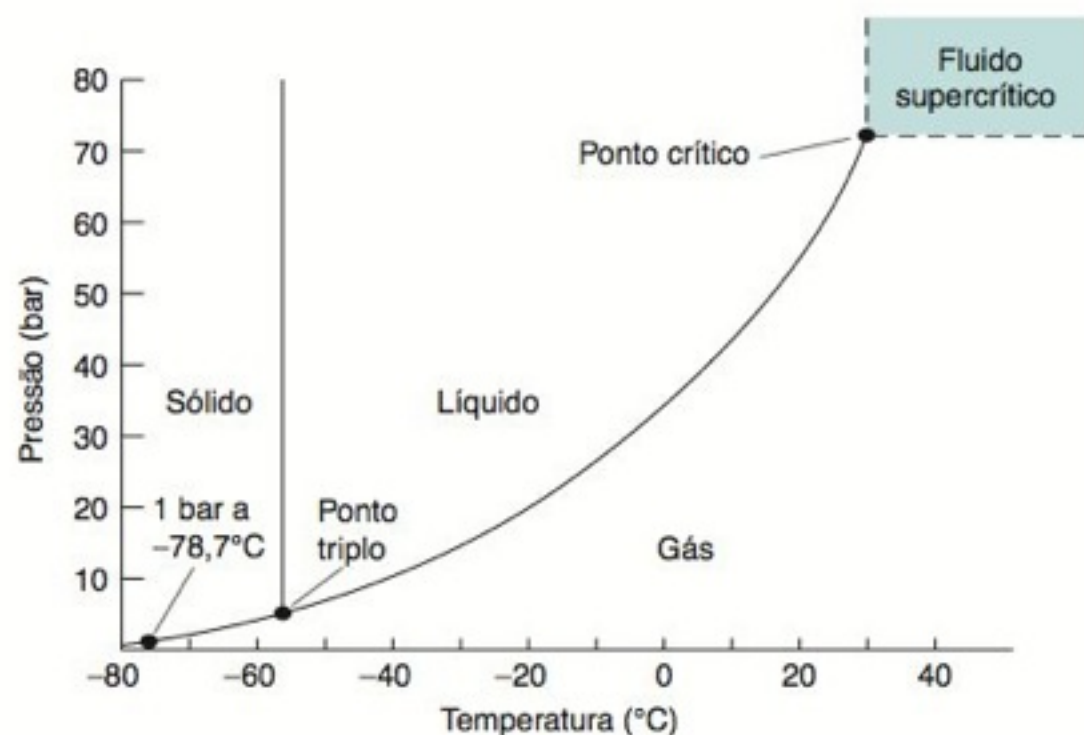


Diagrama de fases para o CO₂.

uma fase, independentemente do valor da pressão. Chamamos esta fase de **fluido supercrítico** (Prancha 29 do Encarte em Cores). Sua massa específica e viscosidade se encontram entre os valores correspondentes a um gás e a um líquido, assim como a sua capacidade de atuar como um solvente.

Um fluido supercrítico interessante para demonstração é o SF₆.¹⁶ As fotografias da figura à direita mostram as diferentes mudanças que o fluido sofre quando é aquecido e resfriado através de sua temperatura supercrítica.

A cromatografia de fluido supercrítico com uma mistura de CO₂ e um solvente orgânico é uma tecnologia “verde” que reduz o uso de solventes orgânicos em até 90% para a separação, em escala de quilograma, de compostos e de enantiômeros na indústria farmacêutica.¹⁷ A baixa viscosidade do fluido supercrítico também permite vazões mais elevadas, elevando a produtividade. Embora o CO₂ intrinsecamente não seja um solvente muito bom, quando misturado com algum solvente orgânico é capaz de dissolver uma grande variedade de compostos.

A cromatografia de fluido supercrítico proporciona um aumento na resolução e na velocidade, quando comparada com a cromatografia líquida, devido ao aumento dos coeficientes de difusão dos solutos em fluidos supercríticos. Ao contrário dos gases, os fluidos supercríticos podem dissolver solutos não voláteis. Quando a pressão em uma solução supercrítica é reduzida, o solvente converte-se em gás, deixando o soluto na fase gasosa, o que permite uma fácil detecção. O dióxido de carbono é o fluido supercrítico mais usado em cromatografia, por ser compatível com os detectores de ionização de chama e de absorção no ultravioleta, possuir uma baixa temperatura crítica e não ser tóxico.

Constantes críticas

Composto	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (bar)	Massa específica crítica (g/mL)
Argônio	-122,5	47	0,53
Dioxido de carbono	31,3	73,9	0,448
Hexafluoreto de enxofre	45,6	37,0	0,755
Amônia	132,2	113,0	0,24
Éter dietílico	193,6	36,8	0,267
Metanol	240,5	79,9	0,272
Água	374,4	229,8	0,344

Baseado nas eluições isocráticas da Figura 24-12, o gradiente na Figura 25-13 foi selecionado para resolver todos os picos em 38 minutos. Inicialmente, B a 30% (B = acetonitrila) passou em 8 min para separar os componentes 1, 2 e 3. A força eluente foi então aumentada gradativamente durante 5 min, até B a 45%, e foi mantida por 15 min para eluir os picos 4 e 5. Finalmente, o solvente foi trocado para B a 80%, durante 2 min, e mantido para eluir os últimos picos.

O Boxe 24-3 descreve a eluição com gradiente na *cromatografia de fluido supercrítico*.

Cromatografia de Interação Hidrofílica (CIH)

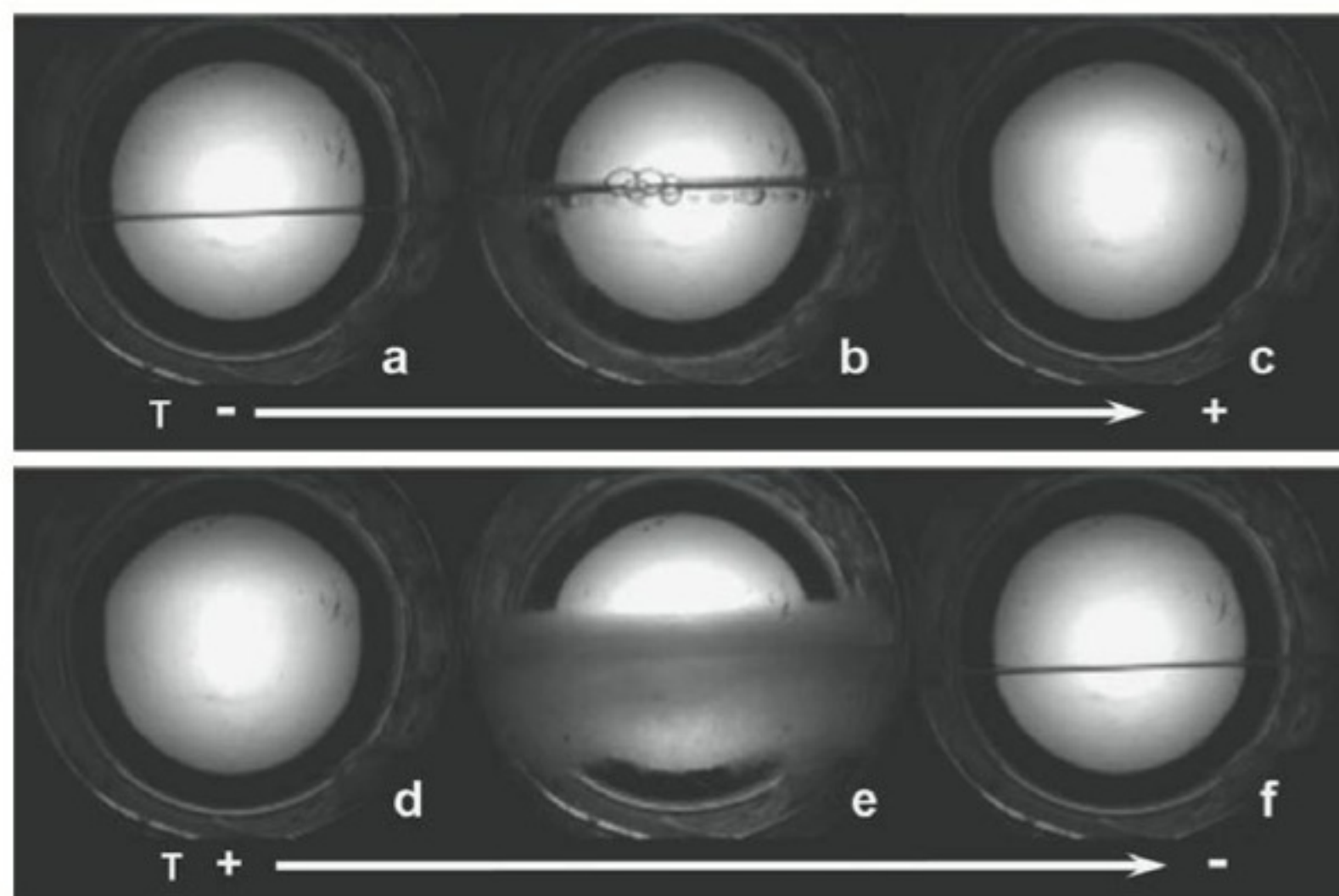
As **substâncias hidrofílicas** são solúveis em água ou atraem as moléculas de água para as suas superfícies. As moléculas orgânicas polares possuem regiões hidrofílicas. A **cromatografia de interação hidrofílica** (sigla inglesa HILIC, de “hydrophilic interaction chromatography”) é mais apropriada para moléculas pequenas que são muito polares para serem retidas em colunas de fase reversa. As fases estacionárias para a cromatografia de

Hidrofílico: “gosta de água” – solúvel em água, a superfície é “molhada” pela água

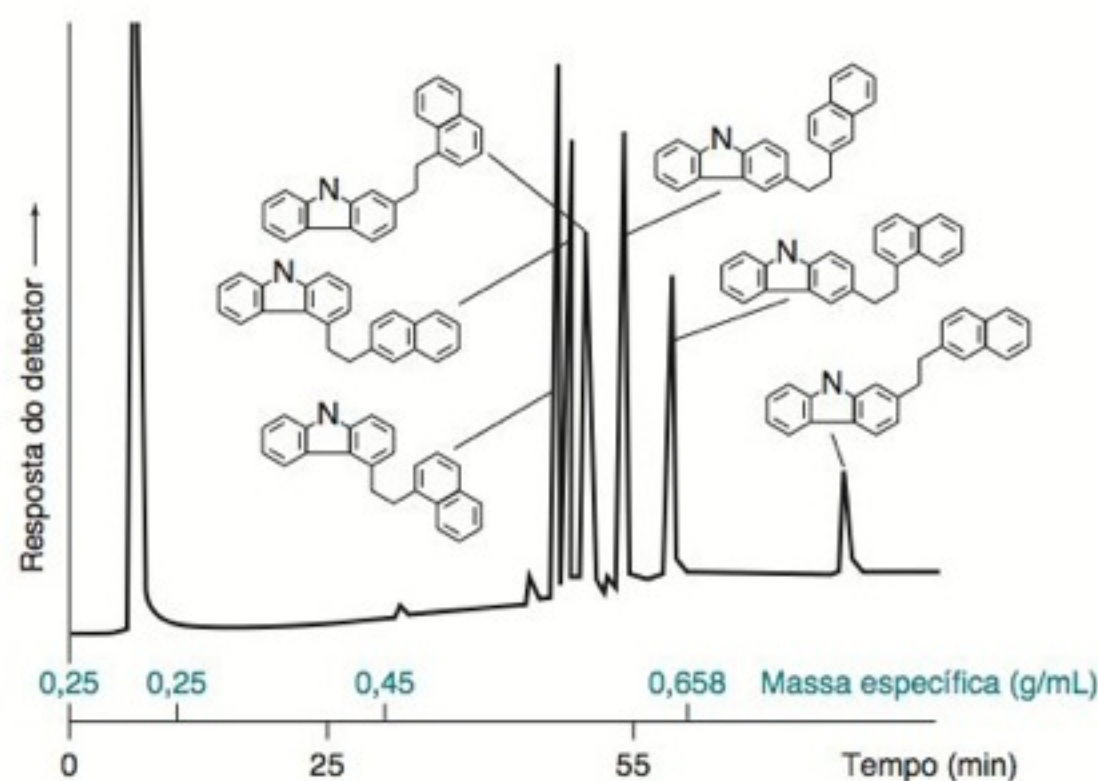
Hidrofóbico: “não gosta de água” – insolúvel em água, a superfície não é “molhada” pela água

O equipamento para a cromatografia de fluido supercrítico é semelhante ao da CLAE, com colunas empacotadas ou capilares. A força eluente é aumentada na CLAE pela eluição com gradiente e na cromatografia gasosa pelo aumento de tempe-

ratura. Na cromatografia de fluido supercrítico, a força eluente é aumentada tornando o solvente *mais denso* pelo aumento da pressão. O cromatograma visto ao final deste boxe ilustra a eluição com gradiente de densidade.



Aquecimento e resfriamento de SF₆ através de sua temperatura crítica. Sob aquecimento (figura superior), o líquido ferve e o menisco sobe à medida que o líquido se expande. Sob resfriamento (figura inferior), gotas de líquido se formam no seio do fluido. A gravidade puxa as gotículas para baixo, criando uma “tempestade” antes da separação em duas fases distintas. [De P. Licence, D. Litchfield, M. P. Dellar e M. Poliakoff, “Supercritically; a Dramatic but Safe Demonstration of the Critical Point”, *Green Chem.* **2004**, 6, 352. Cortesia de Peter Licence, Universidade de Nottingham.]



Cromatograma de compostos aromáticos, obtido por cromatografia de fluido supercrítico com CO₂, usando coluna capilar e eluição com gradiente de densidade a 140°C. [De R. D. Smith, B. W. Wright e C. R. Yonker, “Supercritical Fluid Chromatography”, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1323A.]

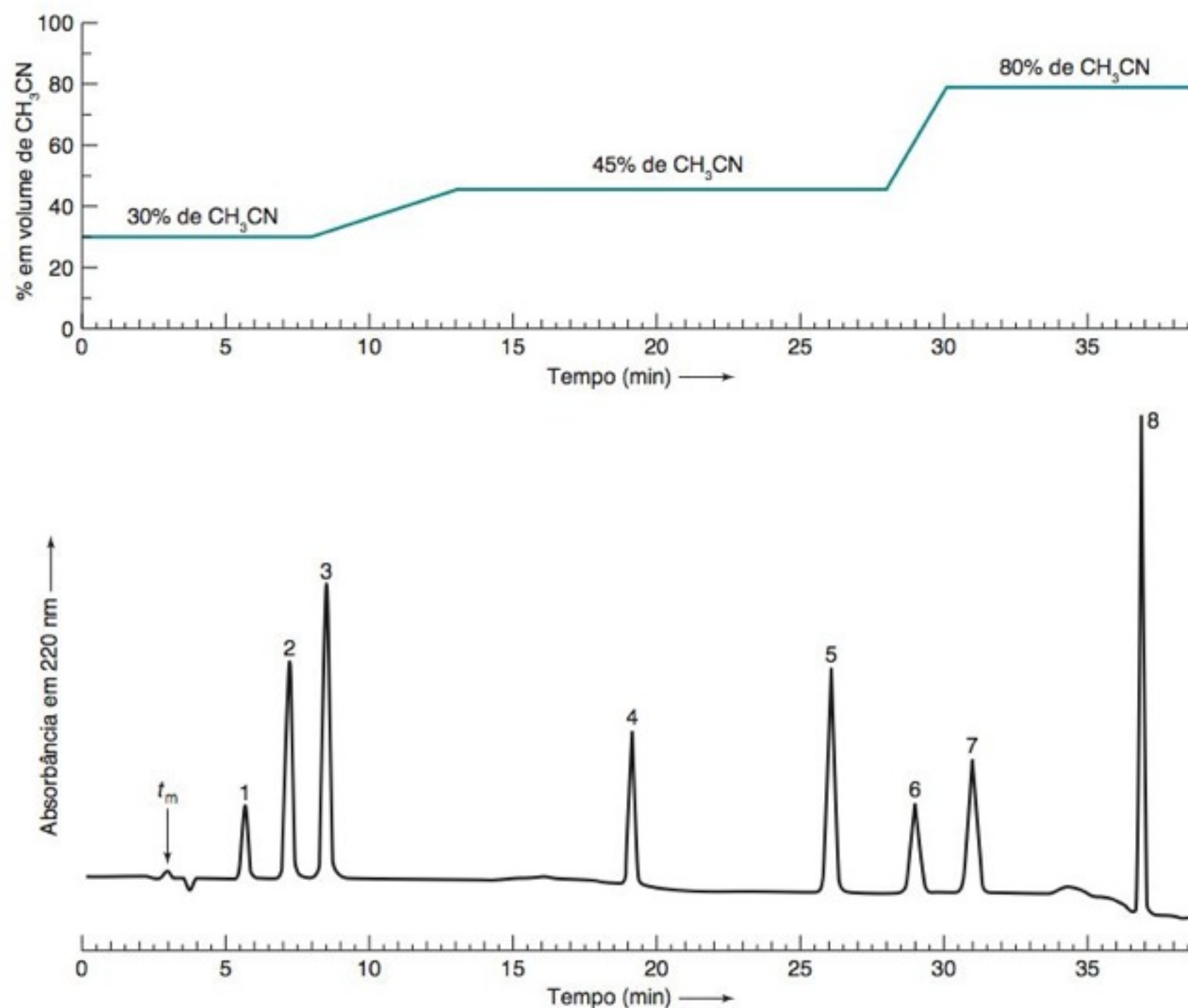


FIGURA 24-13 Eluição com gradiente da mesma mistura de compostos aromáticos da Figura 24-12, com a mesma coluna, vazão e solventes. O gráfico superior mostra um perfil de *gradiente segmentado*, assim denominado por ser dividido em diversos segmentos diferentes.

interação hidrofílica, como as da Figura 24-14, são fortemente polares. Tipicamente, a fase móvel contém CH₃CN (25-97% em volume), ou outro solvente orgânico polar misturado a um tampão aquoso. Estabelece-se um equilíbrio do soluto entre a fase móvel e uma camada da fase aquosa na superfície da fase estacionária. Na bioquímica, a CIH é útil para a separação de peptídeos e de sacarídeos (açúcares).

Na CIH, a força eluente aumenta com a *elevação* da fração de água na fase móvel. O gradiente de eluição vai de um eluente com pequena quantidade de água para um com elevada porcentagem em volume de meio aquoso. Na cromatografia de fase normal, o solvente é não aquoso. Para aumentar a força eluente, aumentamos a polaridade do solvente não aquoso. Na cromatografia de fase reversa, o solvente normalmente é de base aquosa, e a força eluente aumenta *diminuindo* a fração de água na fase móvel, de modo a aumentar a solubilidade dos solutos na fase móvel.

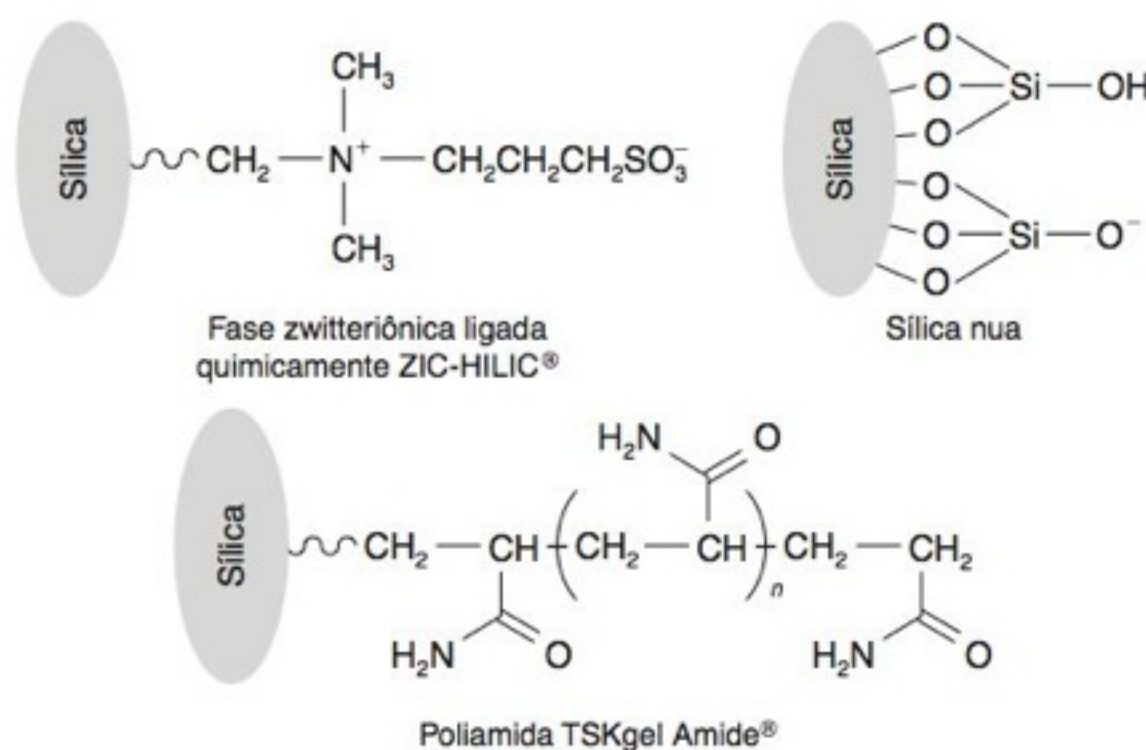


FIGURA 24-14 Fases estacionárias para a cromatografia de interação hidrofílica (CIH).

Selecionando o Modo de Separação

Podem existir muitos modos para separar os componentes de uma determinada mistura. A Figura 24-15 é um diagrama (com a estrutura de árvore) que permite a seleção de uma sequência de decisões para a escolha de um ponto de partida. Se a massa molecular do analito for maior que 2 000, usamos a parte inferior. Em qualquer uma das partes, a pergunta inicial é se os solutos se dissolvem em água ou em solventes orgânicos. Suponhamos que temos uma mistura de moléculas pequenas (massa molecular <2 000), solúvel em di-

Não existem regras fixas na Figura 24-15. Os métodos, em qualquer uma das partes do diagrama, podem funcionar perfeitamente para moléculas cujas dimensões correspondam à outra região.

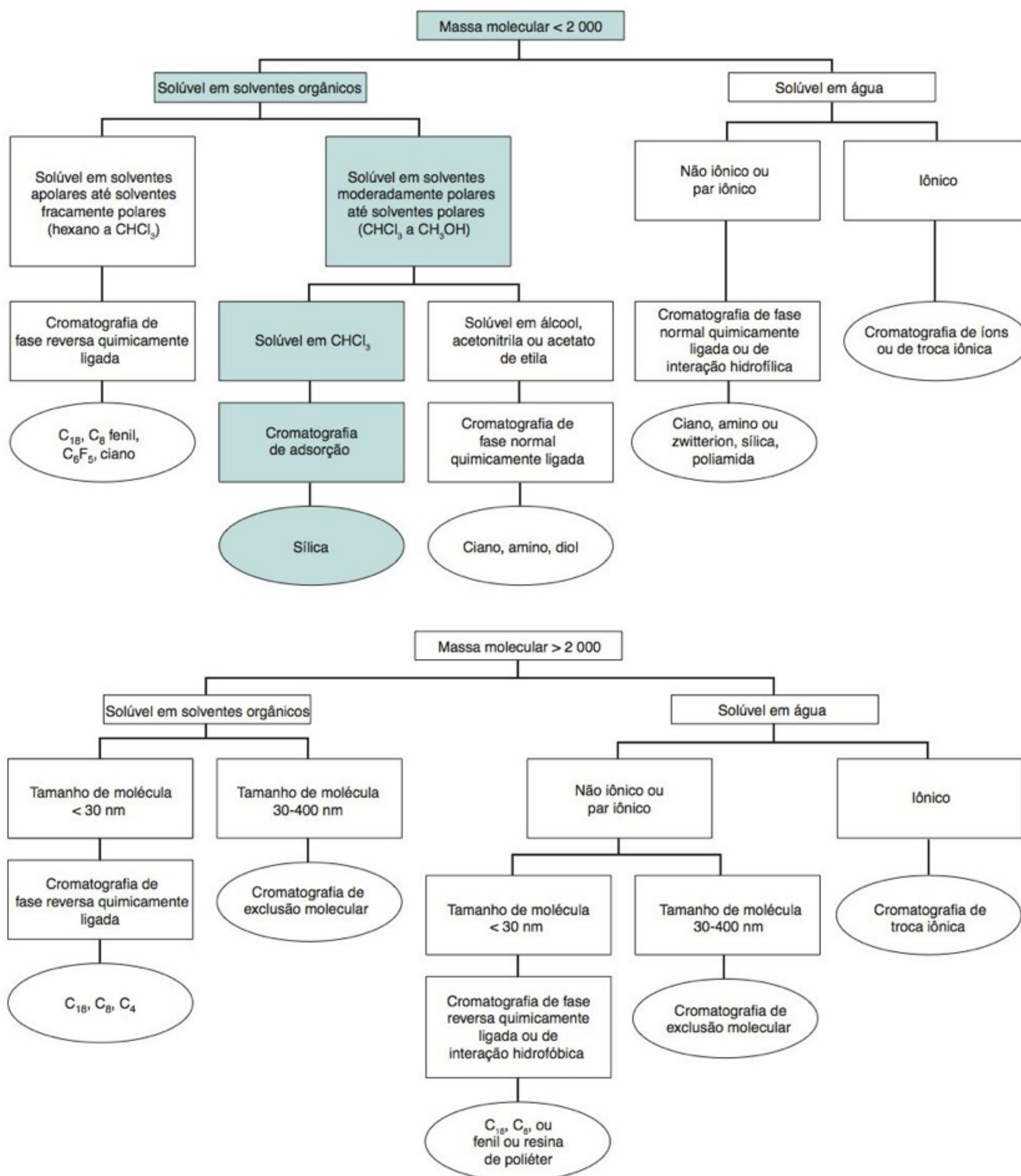


FIGURA 24-15 Guia para a seleção do modo de operação na CLAE.

A purga com gás é chamada em inglês de *sparging*.

V_m = volume de solvente na coluna entre as partículas da fase estacionária e no interior dos poros das partículas.

Se o tempo para que a fase móvel ou o soluto não retido passe pela coluna é t_m , e a vazão é F , então $V_m = t_m F$.

Caso não saiba o valor de t_m , você pode calcular $V_m(\text{mL}) \approx \frac{1}{2} d_c^2 L$, onde d_c = diâmetro interno da coluna (cm) e L = comprimento da coluna (cm).

Redução dos Rejeitos de Solventes sem Sacrificar a Resolução

- Usamos colunas mais curtas com partículas de diâmetro menor.
- Trocamos as colunas de 4,6 mm de diâmetro por colunas com 2,1 mm de diâmetro.
- Em separações isocráticas, usamos um recirculador eletrônico que recircula o eluato quando nenhum pico está sendo eluído.

De modo a verificar se o sistema de CLAE está funcionando corretamente, deve-se injetar todo dia uma mistura-padrão. Mudanças nas formas dos picos ou nos tempos de retenção alertam que existe um problema.

clorometano. A Tabela 24-2 expressa, essencialmente, uma lista de solventes ordenados pelas suas polaridades, com os solventes mais polares na parte de baixo da tabela. A força eluente do diclorometano (0,30) está mais próxima da do clorofórmio (0,26) que da dos álcoois, da acetonitrila ou do acetato de etila ($\geq 0,48$). Portanto, a Figura 24-15 sugere que tentemos a cromatografia de adsorção em sílica. A sequência de decisões selecionada está destacada em cor.

Se os solutos se dissolvem apenas em solventes apolares, ou fracamente polares, o diagrama de decisões sugere que tentemos a cromatografia de fase reversa. Nossas escolhas incluem as fases ligadas contendo os grupos octadecil (C_{18}), octil, fenil, pentafluorofenil e ciano.

Se as massas moleculares dos solutos são $> 2\,000$, se eles são solúveis em solventes orgânicos e seu diâmetro molecular é $> 30\text{ nm}$, a Figura 24-15 nos diz para tentar a cromatografia de exclusão molecular, descrita na Seção 25-3. Se as massas moleculares dos solutos são $> 2\,000$, e eles são solúveis em água, mas não são iônicos e possuem diâmetros $< 30\text{ nm}$, o diagrama de decisões sugere usarmos a cromatografia de fase reversa, ou a *cromatografia de interação hidrofóbica*, descrita na Seção 25-5.

Solventes

Para a CLAE são necessários solventes com alto grau de pureza (ou seja, de custo elevado) para evitar a degradação das colunas, de alto custo, por impurezas e para minimizar o sinal de fundo do detector causado por contaminantes. Antes do uso, os solventes são purgados com He, ou submetidos a vácuo, para retirar o ar que se encontra dissolvido. As bolhas de ar criam problemas com as bombas, as colunas e os detectores. O O_2 dissolvido absorve radiação ultravioleta na faixa de comprimento de onda de 200 a 250 nm,¹⁸ interferindo com a detecção na região de ultravioleta. Emprega-se um filtro no tubo de admissão no reservatório de solvente para excluir as partículas $> 0,5\text{ }\mu\text{m}$.

A amostra e o solvente são passados através de uma pequena e extensível *pré-coluna* (Figuras 24-1 e 24-4) que possui a mesma fase estacionária da coluna analítica, e cuja finalidade é reter espécies que se adsorvem fortemente. Ao final de uma separação por fase reversa, a coluna é lavada com 10-20 volumes da fase móvel (V_m) de um eluente forte para a remoção dos solutos fortemente retidos.¹⁹ Para limpar a coluna após uma série de corridas cromatográficas, substitui-se inicialmente o tampão aquoso por água. Por exemplo, se o último eluente for acetonitrila-tampão aquoso (40:60 v/v), lava-se a coluna com 5-10 volumes (V_m) de acetonitrila-água (40:60 v/v). Em seguida, lava-se a coluna com 10-20 volumes da fase móvel de um solvente forte como acetonitrila-água (95:5 v/v), e então guarda-se a coluna com esse solvente. Esse procedimento é adequado para colunas contendo grupos alquil, aril, ciano e fases polares ligadas. Recomenda-se um procedimento diferente para as colunas de fase normal.²⁰

As separações de fase normal são muito sensíveis à presença de água no solvente. Nas trocas de eluente, para aumentar a velocidade do equilíbrio entre o novo eluente e a fase estacionária, os solventes orgânicos para a cromatografia de fase normal devem estar a 50% da saturação com água. Isto pode ser feito adicionando-se uns poucos mililitros de água ao solvente seco e agitando-se a mistura. A seguir, separamos o solvente úmido do excesso de água e misturamos o solvente úmido com igual volume de solvente seco.

Para a eluição com gradiente nas separações de fase reversa, após uma corrida cromatográfica, temos que passar pela coluna um volume de solvente de 10 a 20 vezes o volume da coluna vazia (V_m), de modo a reequilibrar a fase estacionária com o solvente para a próxima corrida cromatográfica. O reequilíbrio pode levar tanto tempo quanto a separação. Adicionando-se 1-propanol a 3% v/v a cada solvente (de modo que sempre exista 1-propanol a 3% em qualquer ponto do gradiente), podemos diminuir o volume necessário para o reequilíbrio para $3V_m$.²¹ Acredita-se que o propanol recobre a fase estacionária com uma monocamada de álcool, o que não provoca muitas modificações ao longo do gradiente.

Manutenção da Forma Simétrica das Bandas

As colunas para CLAE devem ser capazes de fornecer picos estreitos e simétricos. Se uma coluna nova não reproduz para uma mistura-padrão a qualidade da separação estabelecida pelo fabricante, e se chegamos à conclusão de que o problema não é devido ao resto do sistema, o melhor a fazer é devolvermos a coluna.

O fator de assimetria A/B , na Figura 22-14, raramente está fora da faixa entre 0,9 e 1,5. A cauda em aminas (Figura 24-7) pode ser eliminada pela adição de trietilamina 30 mM à fase móvel. O aditivo ocupa os sítios da sílica, que, caso contrário, se ligariam fortemente ao analito. A cauda em compostos ácidos pode ser eliminada pela adição de solução de acetato de amônio 30 mM. Para misturas desconhecidas, é útil uma solução de acetato de trietilamônio 30 mM. Se a cauda persistir, dimetiloctilamina 10 mM ou acetato de dimetiloctilamônio 10 mM pode ser efetivo. Um problema com os aditivos é que eles aumentam

o tempo necessário para se atingir o equilíbrio quando trocamos de solvente. A melhora da qualidade da sílica (tipos B e C) reduz a formação de cauda, e, por conseguinte, reduz a necessidade de aditivos.

Pode ocorrer a formação de cauda ou o desdobramento de picos se o disco sinterizado no início da coluna estiver entupido com partículas.²² Neste caso, podemos tentar desentupir o disco sinterizado desconectando e invertendo a coluna, e lavá-la com 20-30 mL. A coluna não deve estar conectada ao detector durante a lavagem inversa. Se os picos continuarem distorcidos, chegou a hora de trocar a coluna.

Às vezes, a duplicação de picos ou as mudanças no tempo de retenção (Figura 24-16) pode ocorrer se o solvente no qual a amostra foi dissolvida tem uma força eluente muito maior que a da fase móvel. A solução para esse problema é tentar dissolver a amostra em um solvente com força eluente menor ou na própria fase móvel.

A sobrecarga causa a forma distorcida mostrada na Figura 22-21.²³ Para ver se está ocorrendo sobrecarga, reduzimos a massa da amostra em 10 vezes e observamos se os tempos de retenção aumentam ou se os picos se tornam mais estreitos. Se ocorrer alguma dessas variações, reduzimos novamente a massa de amostra até que o volume injetado não afete mais o tempo de retenção e a forma dos picos. Em geral, as colunas de fase reversa podem processar de 1 a 10 µg de amostra por grama de sílica. Uma coluna com 4,6 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento contém 1 g de sílica. Para evitar o alargamento de pico devido a um volume muito grande de injeção, o volume injetado deve ser menor que 15% do volume do pico, medido na linha base. Por exemplo, se um pico eluído em 1 mL/min tem uma largura de 0,2 min, o volume do pico é de 0,2 mL. O volume a ser injetado não deve exceder 15% de 0,2 mL, ou seja, 30 µL.

O volume de um sistema de cromatografia a partir do ponto de injeção até o ponto de detecção, sem incluir a coluna, é chamado **volume morto** ou *volume extracolumna*. Um volume morto excessivo possibilita que as bandas estreitas alarguem por difusão ou por mistura. Sempre que possível, usamos tubos curtos e estreitos, e verificamos se todas as conexões estão bem encaixadas, de modo a reduzir o volume morto e, dessa forma, minimizar o alargamento das bandas.

As colunas de CLAE têm um tempo de vida típico de 500 a 2 000 injeções.⁷ Podemos monitorar o estado de uma coluna através da manutenção de um registro da pressão, da resolução e da forma dos picos. A pressão requerida para manter uma dada vazão aumenta conforme a coluna envelhece. A deterioração do sistema se torna séria quando a pressão excede 17 Mpa (2 500 libras/polegada²). É desejável desenvolver métodos nos quais a pressão não exceda 14 Mpa (2 000 libras/polegada²). Quando a pressão atingir 17 Mpa, o disco sinterizado disposto em série entre o injetor automático e a coluna deve ser substituído. Se isso não resolver, é provável que seja hora para uma nova coluna. Se utilizarmos uma coluna para análises repetitivas, devemos trocar a coluna quando a resolução esperada é perdida ou quando a formação de cauda se tornar significativa. Os critérios de resolução e de formação de cauda devem ser estabelecidos durante o desenvolvimento do método.

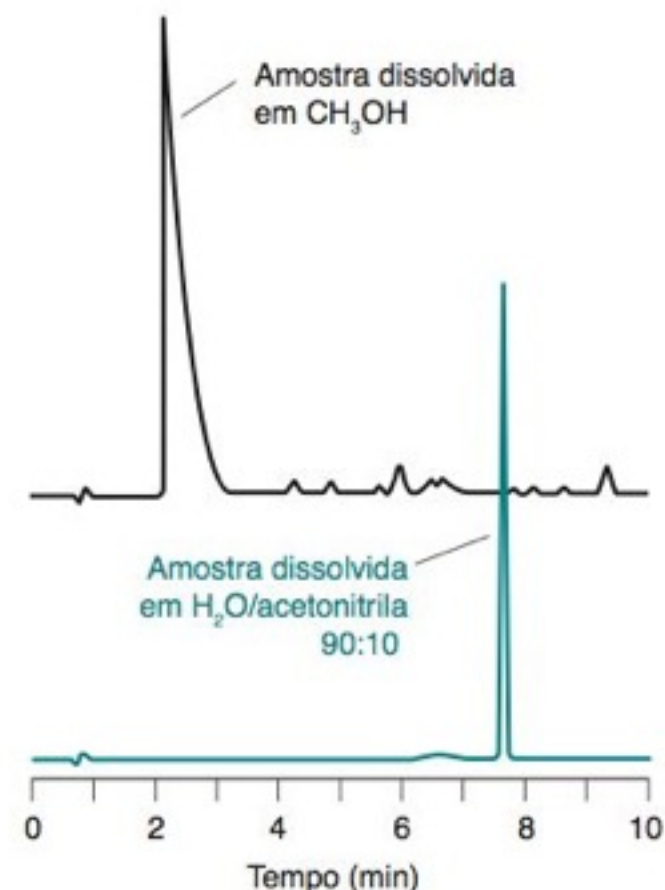


FIGURA 24-16 Efeito do solvente da amostra no tempo de retenção e na forma do pico da *n*-butilamina. O eluente (1 mL/min) é constituído por uma mistura H₂O/acetonitrila 90:10 (v/v) contendo ácido trifluoroacético a 0,1% (em massa). No cromatograma inferior, a amostra foi dissolvida no eluente. No cromatograma superior, a amostra foi dissolvida em metanol, que é um solvente muito mais forte do que o eluente. Coluna: 15 cm × 4,6 mm, fase estacionária de sílica C₁₈ com 5 µm de diâmetro, operando a 30°C. Injeção: 10 µL contendo 0,5 µg de analito. Detecção no ultravioleta em 254 nm. [Cortesia de Supelco, Bellefonte, PA.]

24-2 A Injeção e a Detecção na CLAE

Iremos considerar agora o equipamento necessário para injetar a amostra e o solvente dentro da coluna e para detectar os compostos assim que eles saem da coluna. A detecção por espectrometria de massa, que é extremamente poderosa e importante, foi discutida na Seção 21-4.

Bombas e Válvulas de Injeção

A qualidade de uma bomba para a CLAE é definida pela estabilidade e reprodutibilidade das vazões que ela produz. A flutuação da vazão pode produzir ruídos no detector capazes de encobrir os sinais fracos. A Figura 24-17 mostra uma bomba, com dois pistões de safira, que produz uma vazão programável e constante de até 10 mL/min em pressões superiores a 40 MPa (400 bar, 6 000 libras/polegada²). Gradientes, envolvendo até quatro solventes, são construídos através do controle da proporção dos líquidos por uma válvula de quatro vias em baixa pressão e, então, bombeiam a mistura em alta pressão para dentro da coluna. O gradiente é controlado eletronicamente e é programável em incrementos de 0,1% em volume.

A *válvula de injeção* na Figura 24-18 permite o uso de alças de amostragem substituíveis (em inglês “loop”), cada uma contendo um volume fixo. Alças de amostragem de tamanhos diferentes mantêm fixos os volumes de 2 a 1 000 µL. Na posição de carregamento, usamos uma seringa para lavar e preencher a alça com uma nova porção de amostra em pressão atmosférica. O fluxo de alta pressão, vindo da bomba em direção à coluna, passa pelo segmento da válvula na parte inferior à esquerda. Quando se gira a válvula de 60° no sentido horário, o conteúdo da alça de amostragem é injetado em alta pressão para dentro da coluna.

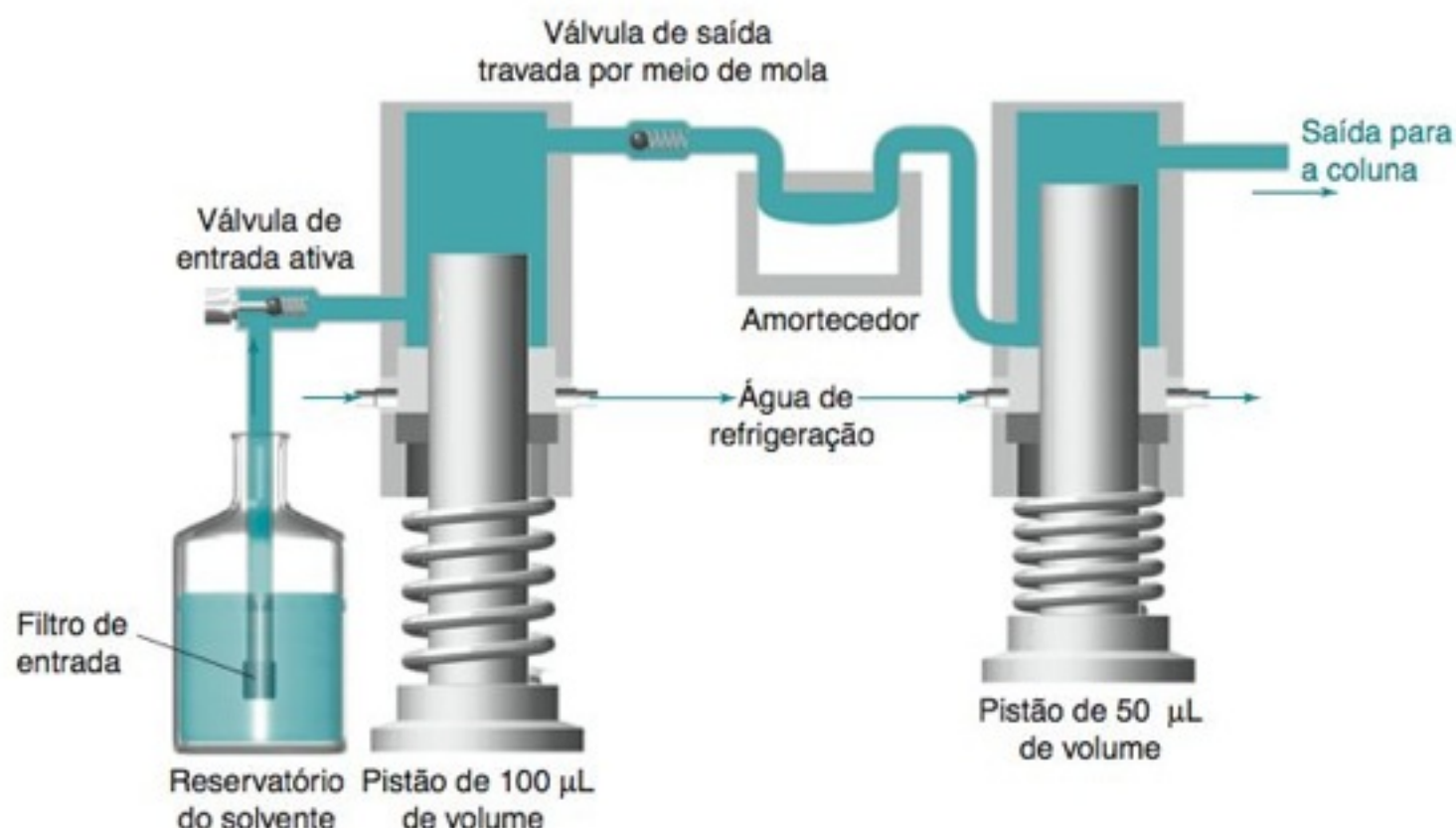


FIGURA 24-17 Bomba de pistão de alta pressão para CLAE. O solvente à esquerda passa por uma válvula de entrada, controlada eletronicamente e sincronizada com o pistão maior, de modo a minimizar a formação de bolhas de vapor do solvente durante o processo de admissão. A válvula de saída, travada por meio de molas, mantém uma pressão de saída constante, e um amortecedor reduz ainda mais os efeitos de pulsação de pressão. A pulsação de pressão proveniente do primeiro pistão diminui no amortecedor, que “toma fôlego” em relação à pressão externa constante. As pulsações de pressão correspondem normalmente a menos de 1% da pressão operacional. Quando o pistão grande puxa o líquido, o pistão pequeno impele o líquido para a coluna. Durante o retorno do pistão pequeno, o pistão grande libera o solvente dentro da câmara de expansão do pistão pequeno. Parte do solvente preenche a câmara, enquanto o restante flui para a coluna. A velocidade de liberação é controlada pelos volumes de ejeção. [Adaptado de Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA.]

Faixa linear: faixa de concentração do analito na qual a resposta do detector é proporcional à concentração

Faixa dinâmica: faixa na qual o detector responde de qualquer maneira (não necessariamente de forma linear) às variações de concentração do analito (veja a Seção 4-8)

Limite de detecção: concentração do analito que dá uma determinada razão sinal/ruído.

Detecores Espectrofotométricos

Um detector ideal de qualquer tipo (Tabela 24-3) é sensível a pequenas concentrações de todos os analitos, fornece uma resposta linear e não causa alargamento nos picos eluídos. Além disso, ele deve ser insensível às variações de temperatura e de composição do solvente. Para evitar o alargamento de pico, o volume do detector deve ser menor que 20% do volume da banda cromatográfica. Bolhas de gás no detector geram ruído, de modo que devemos aplicar no detector uma pressão no sentido contrário, de modo a evitar a formação de bolhas durante a despressurização do eluato.

- As amostras, antes de serem injetadas, devem passar através de um filtro com 0,5 µm de porosidade para remover as partículas.
- A agulha da seringa na CLAE é *cega*, não é pontuda, de modo a não danificar a entrada de injeção.

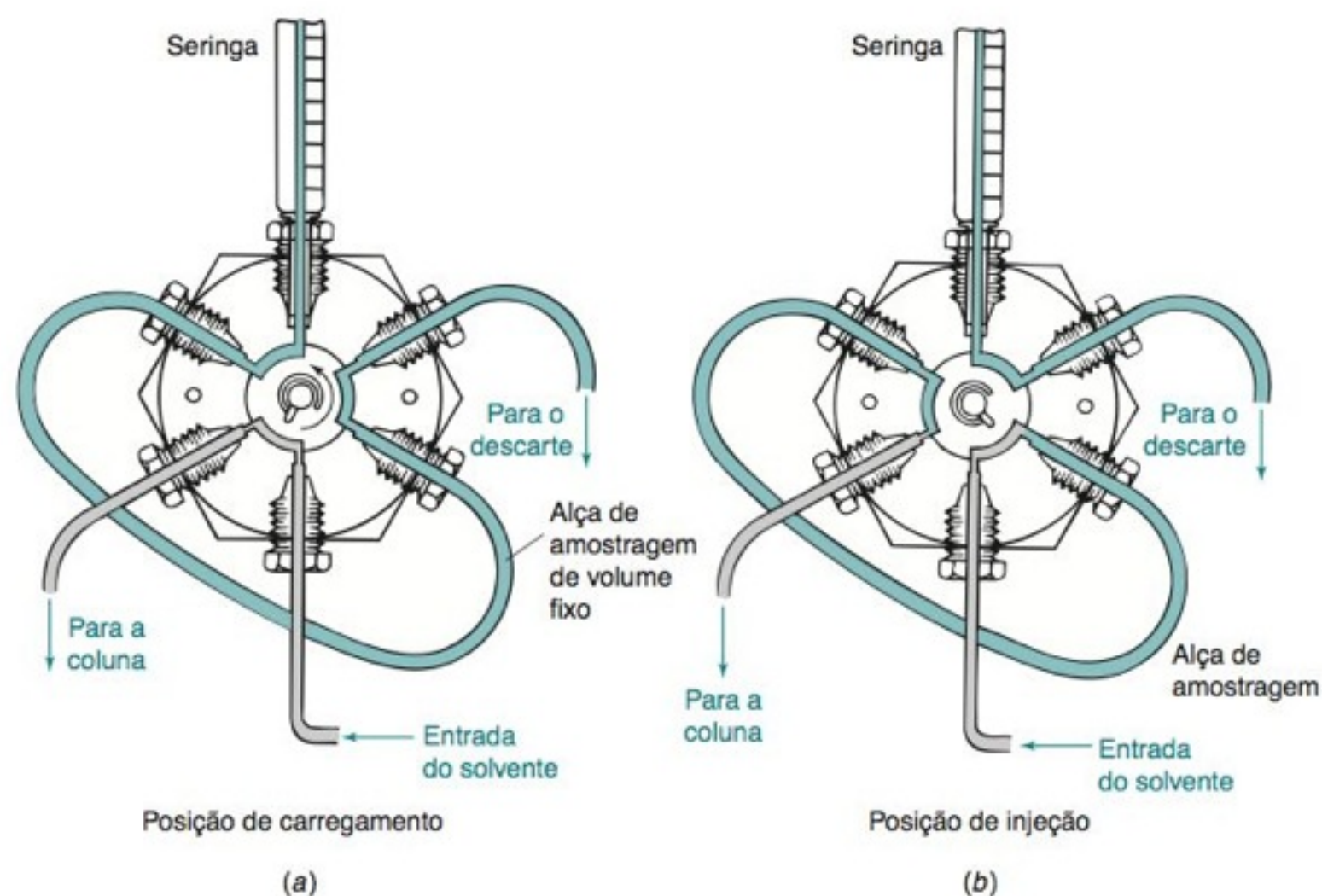


FIGURA 24-18 Válvula de injeção para CLAE.

TABELA 24-3 Comparação entre detectores comerciais para CLAE

Detector	Limite de detecção aproximado ^a (ng)	Útil com gradiente?
Ultravioleta	0,1–1	Sim
Índice de refração	100–1 000	Não
Evaporativo por espalhamento de luz	0,1–1	Sim
Aerossol carregado	1	Sim
Eletroquímico	1,01–1	Não
Fluorescência	0,001–0,01	Sim
Nitrogênio ($\text{N} \xrightarrow{\text{combustão}} \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_3} \text{NO}_2^* \rightarrow h\nu$)	0,3	Sim
Condutividade	0,5–1	Não
Espectrometria de massa	0,1–1	Sim
Infravermelho com transformada de Fourier	1 000	Sim

a. A maioria dos limites de detecção é proveniente de E. W. Yeung e R. E. Synovec, "Detectors for Liquid Chromatography," *Anal. Chem.* **1986**, 58, 1237A. Os limites de detecção para o detector por aerossol carregado provêm de T. Górecki, F. Lynen, R. Szucs e P. Sandra, "Universal Response in Liquid Chromatography Using Charged Aerosol Detection", *Anal. Chem.* **2006**, 78, 3186.

Um **detector de ultravioleta** usando uma célula de fluxo como a da Figura 24-19 é o detector mais comum na CLAE, pois muitos solutos absorvem radiação ultravioleta. Os sistemas simples usam a emissão intensa de uma lâmpada de mercúrio em 254 nm ou outros comprimentos de onda no ultravioleta a partir de lâmpadas de vapor de zinco ou cádmio. Os instrumentos mais versáteis possuem lâmpadas de deutério, xenônio ou tungstênio e um monocromador, de modo que podemos escolher o comprimento de onda ótimo, no ultravioleta ou visível, mais adequado para os analitos em questão. O sistema na Figura 24-20 usa um *conjunto de fotodiodos* para registrar o espectro inteiro de cada soluto assim que ele é eluído. Os detectores de alta qualidade fornecem faixas de absorbância de 0,0005 a 3 unidades de absorbância, com um nível de ruído próximo a 1% do fundo de escala. A faixa linear se estende por cinco ordens de grandeza da concentração do soluto (que é uma outra forma de se dizer que a lei de Beer é obedecida nesta faixa). Os detectores de ultravioleta são bons para a eluição com gradiente de solventes que não absorvem nessa região. A Tabela 24-2 fornece os comprimentos de onda de corte aproximados, abaixo dos quais o solvente absorve fortemente.

Os *detectores de fluorescência* excitam o eluato com um *laser* e medem a fluorescência emitida (Figura 17-21). Esses detectores são muito sensíveis, mas respondem somente aos poucos analitos que fluorescem. Para aumentar a utilidade dos detectores de fluorescência e dos detectores eletroquímicos (descritos a seguir), grupos fluorescentes ou eletroativos podem ser ligados covalentemente ao analito. Esse processo de **derivatização** pode ser realizado através de mistura anterior à cromatografia ou pela adição de reagentes ao eluato entre a coluna e o detector (chamado *derivatização pós-coluna*). Por exemplo, Tb(EDTA)⁻ pode ser adicionado aos hormônios epinefrina, norepinefrina e dopamina na saída de uma coluna cromatográfica.²⁵ Esses compostos formam complexos com Tb(III) que podem ser excitados em comprimentos de onda próximos de 300 nm e emitir fortemente entre 500–600 nm. O limite de detecção é entre 10 e 100 nM quando se utiliza a fluorescência de Tb.

Detector Evaporativo por Espalhamento de Luz

Um **detector evaporativo por espalhamento de luz** responde a qualquer analito que seja significativamente menos volátil que a fase móvel.²⁶ Na Figura 24-21, o eluato entra no detector pela parte de cima. No nebulizador, o eluato é misturado com nitrogênio gasoso e forçado a se deslocar através de uma agulha de pequeno diâmetro para formar uma dispersão uniforme de gotículas. O solvente das gotículas evapora no tubo aquecido, produzindo uma névoa fina de partículas sólidas que entram na zona de detecção na parte inferior. As partículas são detectadas através do espalhamento da luz proveniente de um diodo *laser* na direção de um fotodiodo.

A resposta do detector evaporativo por espalhamento de radiação está relacionada à massa do analito e não à estrutura ou massa molecular desse analito. Caso observemos um pico grande e um pico pequeno, podemos estar bastante seguros de que há menos material no pico menor do que no pico maior. Por meio de um detector de ultravioleta, uma massa pequena de um analito que absorve fortemente produz um sinal mais forte do que uma grande massa de um analito fracamente absorvente. A resposta do detector evaporativo por espalhamento de luz se enquadra na seguinte equação:

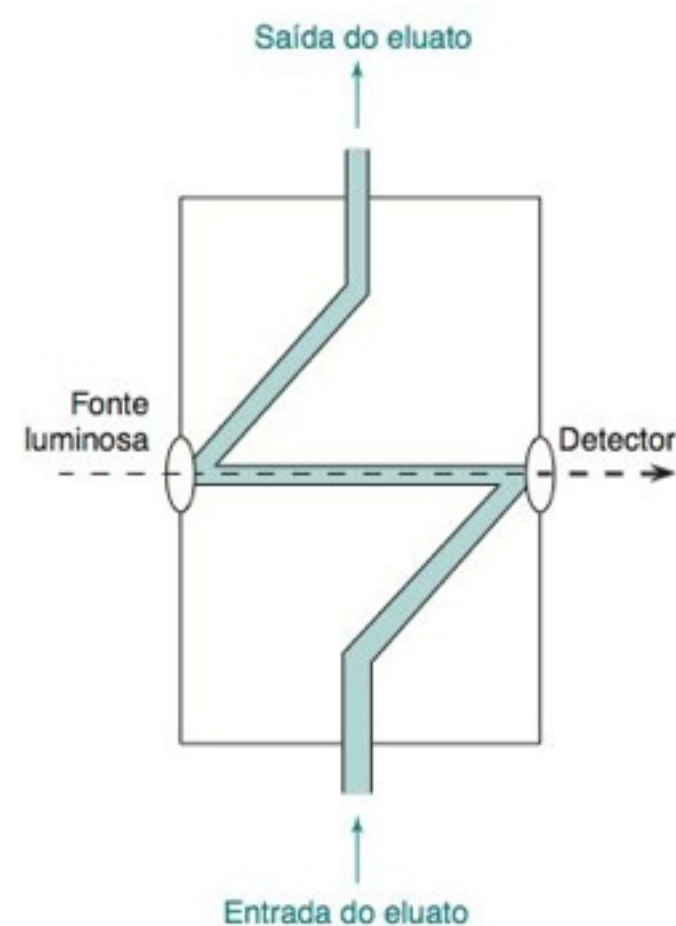


FIGURA 24-19 Caminho óptico em uma microcélula de fluxo de um detector espectrofotométrico. São comuns células que possuem um caminho óptico de 1 cm e contêm 8 µL de líquido. Outras células, com 0,5 cm de caminho óptico, contêm apenas 2,5 µL de líquido. No futuro, será possível reduzir o limite de detecção em 1–2 ordens de grandeza colocando espelhos em ambas as extremidades da cavidade. A radiação percorre a célula inúmeras vezes, com perda de cerca de 1% da potência radiante pelo espelho que chega ao detector a cada passo.²⁴

$$\log A = a + b \log m \quad (24-3)$$

em que A é a área do sinal (em um gráfico da intensidade da radiação espalhada contra o tempo), m é a massa do analito, e a e b são constantes para ajustar a curva de calibração.

O detector evaporativo por espalhamento de luz é compatível com um gradiente de eluição. Além disso, não existem picos associados com a frente do solvente, de modo que não há interferência com os picos que eluem no início. O que queremos dizer com frente do solvente? Na Figura 24-13, podemos ver pequenos sinais positivos e negativos em 3-4 min. Esses sinais advêm de mudanças no índice de refração da fase móvel decorrentes do solvente no qual a amostra foi dissolvida. Essa mudança desloca o sinal do detector de ultravioleta no tempo t_m necessário para que a fase móvel não retida passe pela coluna. Caso haja um pico que elua em um tempo próximo a t_m , ele pode ser distorcido pelos picos da frente do solvente. Um detector evaporativo por espalhamento de luz não apresenta picos decorrentes da frente do solvente.

Se usamos um tampão no eluente, ele tem de ser volátil, do contrário, quando de sua evaporação, restarão partículas sólidas que espalham a luz, interferindo com o sinal proveniente do analito. Tampões de baixa concentração feitos a partir dos ácidos acético, fórmico ou trifluoroacético, acetato de amônio, hidrogenofosfato de amônio, amônia ou trietilamina são adequados. Os tampões usados em detectores evaporativos por espalhamento de luz são os mesmos usados na detecção por espectrometria de massa.

A Figura 24-21b compara o detector evaporativo por espalhamento de luz com a absorbância no ultravioleta para a detecção de componentes solúveis de um comprimido de medicamento contendo polímeros e moléculas pequenas, que são os ingredientes ativos. Dois componentes apresentam absorbância em 232 nm. Quatro ou cinco componentes são evidenciados por detecção em 205 nm. O gradiente de solvente produz uma linha de base oblíqua em 205 nm. Todos os componentes são observados na detecção evaporativa por espalhamento de luz, e não há inclinação na linha de base. Alguns picos largos provêm de polímeros com uma distribuição de massas moleculares.

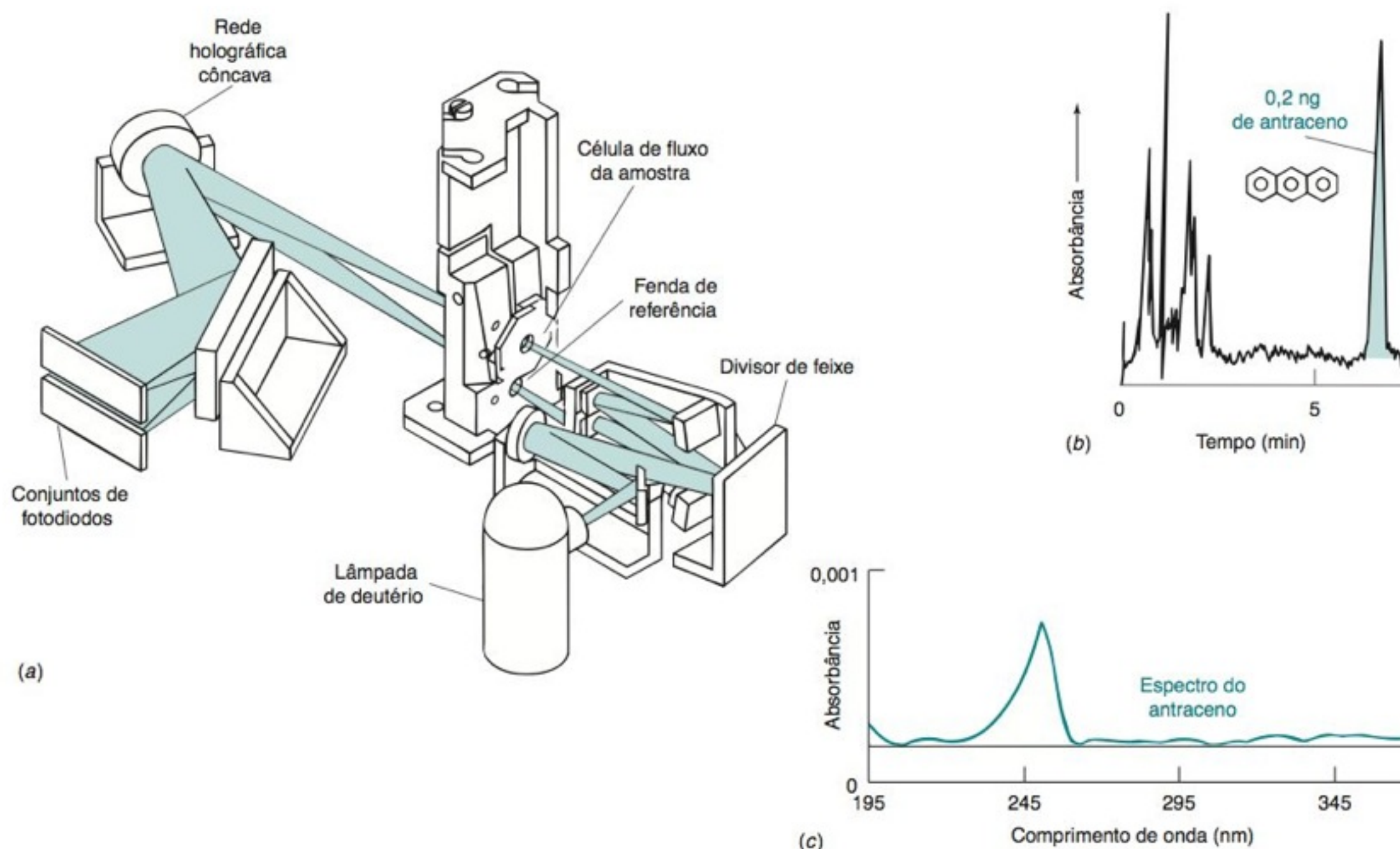


FIGURA 24-20 Detector de ultravioleta com conjunto de fotodiodos para CLAE. (a) O sistema óptico de feixe duplo usa um policromador de rede, um conjunto de diodos para o espectro da amostra e um outro conjunto de diodos para o espectro da referência. Os conjuntos de fotodiodos são descritos na Seção 19-3. (b) Cromatografia de fase reversa (usando sílica C_{18}) de uma amostra contendo 0,2 ng de antraceno, com detecção em 250 nm. A escala completa de absorbância é 0,001. (c) Espectro do antraceno registrado assim que ele sai da coluna. [Cortesia de Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT.]

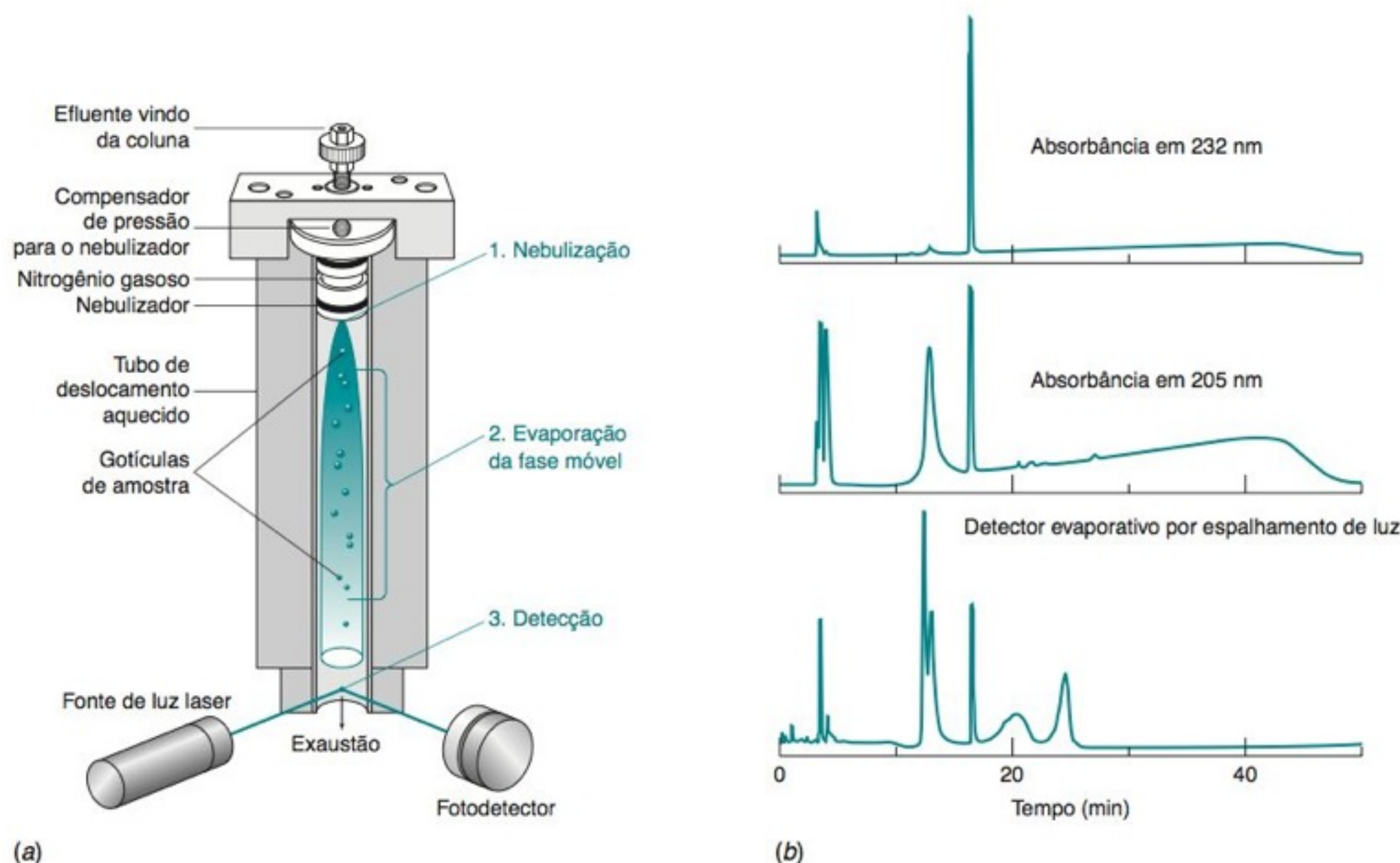


FIGURA 24-21 (a) Funcionamento de um detector evaporativo por espalhamento de luz. [Cortesia de Allech Associates, Deerfield, IL.] (b) Comparação entre a resposta de um detector de absorvância no ultravioleta e de um detector evaporativo por espalhamento de luz. Os componentes solúveis foram extraídos de um comprimido de um medicamento e separados por cromatografia líquida de fase reversa em uma coluna de $4,6 \times 150$ mm contendo sílica C_8 com tamanho de poro de 30 nm, destinada à separação de polímeros. O solvente A é uma solução aquosa de ácido trifluoroacético a 0,01% em massa. O solvente B é uma solução aquosa contendo 45% em massa de propanol e 0,01% em massa de ácido trifluoroacético. O gradiente foi variado de 10% em volume de B a 90% em volume de B a 1 mL/min. O tempo de gradiente não está mostrado na figura. [De L. A. Doshier, J. Hepp e K. Benedek, "Method Development Tools for the Analysis of Complex Pharmaceutical Samples", *Am. Lab.*, December 2002, p. 18.]

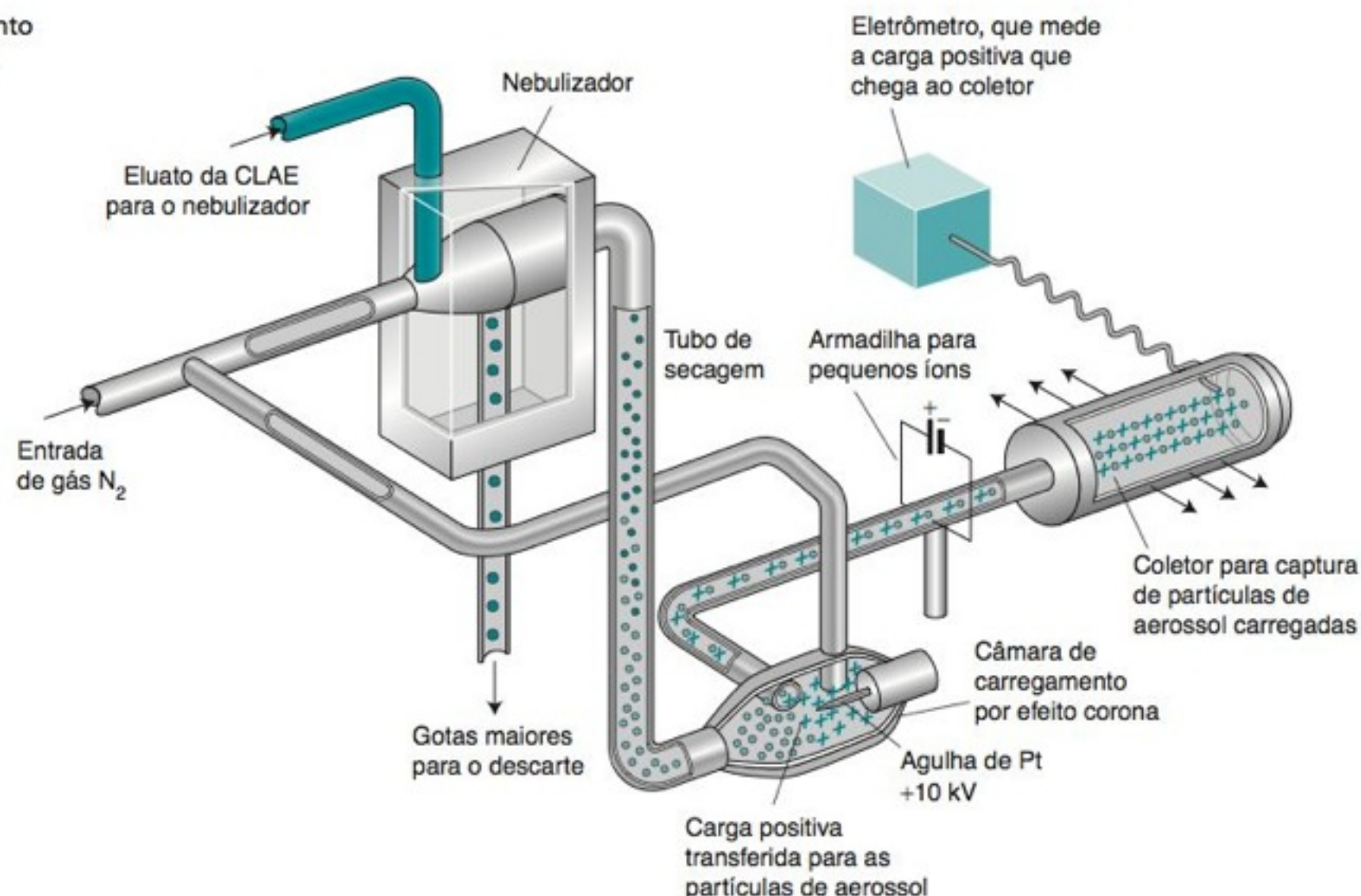
Detector por Aerossol Carregado

O **detector por aerossol carregado** é um detector sensível, quase universal, com resposta quase igual a massas iguais de analitos não voláteis.²⁷ Introduzido em 2005, ele já tem um lugar de destaque na indústria. Por exemplo, ele é adequado para determinar o balanço material em preparações farmacêuticas porque a área relativa de cada pico no cromatograma é quase igual à massa relativa daquele componente na preparação. Lipídios e carboidratos, que respondem fracamente a um detector de ultravioleta, dão a mesma resposta de outros componentes na mistura. Um pico pequeno em um cromatograma de aerossol carregado deve corresponder a um componente minoritário na mistura correspondente, enquanto poderia corresponder a um componente principal em um cromatograma obtido com um detector de ultravioleta.

No canto superior esquerdo do nebulizador por aerossol carregado na Figura 24-22 o eluato e N_2 entram em um nebulizador parecido com o pré-queimador na Figura 20-5. Uma névoa fina proveniente do nebulizador atinge o tubo de secagem, onde as gotículas maiores saem por um dreno. No tubo de secagem, o solvente evapora à temperatura ambiente, deixando um aerossol contendo ~1% do analito original. Enquanto isso, parte do fluxo de N_2 passa sobre uma agulha de Pt mantida em um potencial de +10 kV em relação ao revestimento externo da câmara de alimentação do efeito corona, formando N_2^+ . Uma série de eventos, talvez da mesma forma como descritos para a ionização química à pressão atmosférica na Seção 21-4, transfere carga positiva às partículas de aerossol que fluem para fora da câmara através de uma pequena armadilha para íons. As placas carregadas da armadilha atraem pequenos íons móveis. As partículas de aerossol são demasiado pesadas para serem defletidas, e passam através da armadilha para o coletor. A carga total que chega ao coletor é medida por um eletrômetro que produz o sinal do detector para o cromatograma.

A faixa dinâmica do que chega ao detector alcança 4-5 ordens de grandeza em termos de concentração. A resposta é aproximadamente proporcional a \sqrt{m} . Massas iguais de ana-

Figura 24-22 Princípio de funcionamento de um detector por aerossol carregado. [Cortesia de ESA, Inc., Chelmsford, MA.]



litos diferentes fornecem a mesma resposta dentro de ~15% em uma eluição isocrática. A resposta depende da composição do solvente; a resposta é maior quando há uma elevada porcentagem de solvente orgânico volátil, e a resposta é menor no caso da água. À medida que a participação de um solvente orgânico aumenta em um gradiente, a resposta também aumenta. Contudo, o detector ainda pode ser usado com gradiente de eluição.²⁸

Detector Eletroquímico

Um **detector eletroquímico** responde a analitos que podem ser oxidados ou reduzidos, tais como fenóis, aminas aromáticas, peróxidos, mercaptanos, cetonas, aldeídos, nitrilas conjugadas, compostos aromáticos halogenados e nitrocompostos aromáticos. A abertura do Capítulo 16 mostra um detector no qual o eluato é oxidado ou reduzido no eletrodo de trabalho. O potencial é mantido em um valor predeterminado em relação ao eletrodo de referência Ag|AgCl, e a corrente é medida entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo de aço inoxidável. No caso de solutos oxidáveis, são comuns os eletrodos de trabalho de cobre ou carbono vítreo. Para solutos passíveis de redução, o eletrodo gotejante de mercúrio é um bom eletrodo de trabalho. A corrente é proporcional à concentração do soluto em mais de seis ordens de grandeza. São necessários solventes aquosos ou outros polares, contendo eletrólitos dissolvidos, e eles devem ser rigorosamente livres de oxigênio. Os íons metálicos extraídos das partes metálicas podem ser mascarados adicionando-se EDTA ao solvente. O detector eletroquímico é sensível às mudanças de vazão e de temperatura.

As *determinações eletroquímicas pulsadas* em eletrodos de trabalho de Au ou Pt aumentam as classes de compostos detectáveis, incluindo álcoois, carboidratos e compostos de enxofre.²⁹ O eletrodo é mantido a um potencial de +0,8 V (contra um eletrodo de calomelano saturado) durante 120 ms para dessorver oxidativamente compostos orgânicos da superfície do eletrodo, e para oxidar a superfície do metal. Então, o eletrodo é levado a um potencial de -0,6 V por 200 ms para reduzir o óxido metálico ao metal original. Por fim, o eletrodo é levado a um potencial constante (normalmente na faixa de +0,4 V a -0,4 V), no qual o analito é oxidado ou reduzido. Após um período de 400 ms, para permitir que a corrente de carregamento (Figura 16-17) caia a 0, a corrente é integrada pelos 200 ms seguintes a fim de medir o analito. A sequência de pulsos descrita é então repetida para determinar vários pontos experimentais à medida que o eluato sai da coluna. Dessa forma, uma concentração de 10 ppb de etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) no sistema cromatográfico da Figura 24-23 fornece uma relação sinal/ruído igual a 3.

Detector de Índice de Refração

Um **detector de índice de refração** é sensível a praticamente todos os tipos de soluto, mas seu limite de detecção é cerca de 1 000 vezes menor que o do detector de ultravioleta. Um detector típico por deflexão tem dois compartimentos triangulares de 5 a 10 μL , pelos

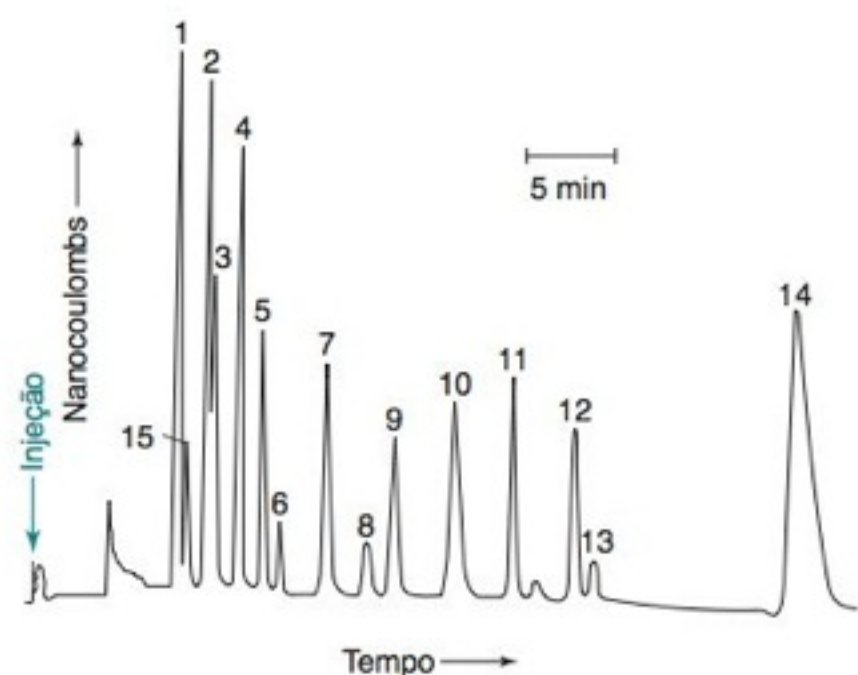


FIGURA 24-23 Detecção eletroquímica pulsada de álcoois separados por uma coluna de troca aniônica Dionex AS-1 com HClO_4 0,05 M. Picos: 1, glicerol; 2, etilenoglicol; 3, propilenoglicol; 4, metanol; 5, etanol; 6, 2-propanol; 7, 1-propanol; 8, 2-butanol; 9, 2-metil-1-propanol; 10, 1-butanol; 11, 3-metil-1-butanol; 12, 1-pentanol; 13, cicloexanol; 14, 1-hexanol; 15, dietilenoglicol. [De D. C. Johnson e W. R. LaCourse, "Liquid Chromatography with Pulsed Electrochemical Detection at Gold and Platinum Electrodes", *Anal. Chem.* **1990**, 62, 589A.]

quais passa solvente puro e eluato. A luz visível colimada (com raios paralelos) e filtrada para remover a radiação infravermelha (que pode aquecer a amostra) passa através da célula com solvente puro em ambos os compartimentos e é direcionada para um conjunto de fotodiodos. Quando o soluto com um índice de refração diferente entra na célula, o feixe é defletido e diferentes fotodiodos do conjunto são irradiados.

Os detectores de índice de refração não podem ser utilizados no caso de eluição com gradiente, pois não é possível comparar exatamente a amostra e a referência, enquanto a composição está variando. Os detectores de índice de refração são sensíveis às variações de pressão e de temperatura ($\sim 0,01^\circ\text{C}$). Devido à sua baixa sensibilidade, os detectores de índice de refração não são úteis no caso da análise de traços. Eles também têm uma pequena faixa linear, que se estende somente por um fator de 500 na concentração do soluto. O principal atrativo desse detector é a sua resposta praticamente universal para todos os tipos de solutos, incluindo aqueles que têm pouca absorção no ultravioleta.

Comentários a Respeito da Detecção por Espectrometria de Massa em Cromatografia Líquida

A ionização química à pressão atmosférica (Figura 21-23) e a ionização por electrospray (Figura 21-21) são as interfaces mais comuns na cromatografia líquida-espectrometria de massa. A ionização química à pressão atmosférica produz íons a partir do analito, bem como de outras espécies em solução. A técnica de electrospray exige que o analito esteja carregado em solução.

Tampões voláteis de baixa concentração (≤ 10 mM) usados com espectrômetros de massa são preparados com ácido fórmico, ácido acético e amônia. Não se deve empregar HCl porque ele corrói a interface metálica. Injeções em branco devem ser feitas a fim de observar os íons de fundo gerados na ausência de amostra. Solventes orgânicos adequados incluem acetonitrila, metanol, etanol, propanol e acetona. O tetraidrofurano é menos apropriado porque, para alguns tipos de amostras, ele pode levar à geração de muito sinal de fundo em um cromatograma de íons totais e também porque ele não é compatível com os tubos feitos de poliéter-éter-cetona (sigla inglesa PEEK), bastante usados na detecção por espectrometria de massa. Os agentes constituídos por pares iônicos (Seção 25-2) e os surfactantes não devem ser usados porque eles geram sinais de fundo e suprimem os sinais de electrospray. A trietilamina suprime a ionização e produz um pico intenso MH^+ em m/z 102.

A sensibilidade para a detecção por espectrometria de massa é reduzida na presença de uma fase móvel aquosa. Mais fase orgânica pode ser adicionada através de uma conexão em "T" entre a coluna e o espectrômetro de massa. Uma alternativa é escolher uma outra fase estacionária que exige mais fase orgânica. O pH da fase móvel pode ser ajustado entre a coluna e o detector de modo que os analitos ácidos ou básicos sejam ionizados. A ionização química à pressão atmosférica e a ionização por electrospray nos modos com íons positivos ou negativos podem ser tentadas para se obter uma sensibilidade adequada. O eluato que sai da coluna antes de t_m pode ser dirigido ao descarte a fim de evitar a introdução desnecessária de sais no espectrômetro de massa.

Deve-se fazer uma corrida com uma amostra de *qualificação de desempenho* ou um padrão interno com frequência a fim de verificar se a separação e o espectrômetro de massa estão funcionando normalmente. Quando um método de cromatografia líquida-espectrometria de massa apresenta problema, mas o teste de qualificação de desempenho deu resultado normal, o problema provavelmente está na análise cromatográfica da amostra desconhecida. Caso o teste de qualificação de desempenho apresente falha, talvez o problema esteja no espectrômetro de massa. Podemos testar apenas o espectrômetro de massa por meio de uma injeção direta de uma amostra-padrão ou solução de calibração dentro do espectrômetro.

24-3 Desenvolvimento de Métodos para Separações em Fase Reversa^{2,3,30}

Atributos desejáveis em um novo método cromatográfico:

- resolução adequada dos analitos desejados
- análises rápidas
- robusto (não ser afetado drasticamente por pequenas variações nas condições de operação)

Etapas iniciais no desenvolvimento de um método de análise:

1. definição do objetivo
2. seleção do método para o preparo de amostra
3. escolha do detector

$$\text{Fator de retenção: } k = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

t_r = tempo de retenção do analito

t_m = tempo de eluição da fase móvel ou do soluto não retido

Atributos de uma boa separação:

- $0,5 \leq k \leq 20$
- resolução ≥ 2
- pressão de operação ≤ 15 MPa
- $0,9 \leq \text{fator de assimetria} \leq 1,5$

Diversas separações realizadas em laboratórios industriais e de pesquisa podem ser conduzidas por cromatografia de fase reversa. Descreveremos agora um procedimento geral para o desenvolvimento de uma separação isocrática de uma mistura desconhecida utilizando uma coluna de fase reversa. Na próxima seção consideramos separações com gradiente. No desenvolvimento de um método analítico, os objetivos são obter uma separação adequada em um tempo razoável. Idealmente, o procedimento deve ser *robusto*, o que significa que a separação não será seriamente prejudicada pela deterioração gradual da coluna, por *pequenas* variações na composição do solvente, no pH e na temperatura, ou pelo uso de um outro lote da mesma fase estacionária, mesmo que este seja de um fabricante diferente. Se a coluna não possuir um controle de temperatura, devemos pelo menos isolá-la termicamente, de modo a diminuir as flutuações de temperatura.

A cromatografia de fase reversa geralmente é adequada para separar misturas de compostos orgânicos, neutros ou carregados, de baixa massa molecular. Se os isômeros presentes não se separarem devidamente, é recomendada a cromatografia de fase normal ou de carbono grafítico poroso, pois os solutos têm interações mais específicas e mais fortes com a fase estacionária. Para os enantiômeros, são necessárias fases estacionárias quirais (Figura 24-10). As separações de íons inorgânicos, de polímeros e de macromoléculas biológicas são descritas no Capítulo 25.

Como na cromatografia gasosa (Seção 23-5), as primeiras etapas no desenvolvimento de um método de análise são: (1) a definição do objetivo da análise, (2) a seleção de um método de preparação da amostra que garanta a obtenção de uma amostra “limpa” e (3) a escolha de um detector que permita observar os analitos desejados na mistura. O desenvolvimento restante do método, descrito nas próximas seções, pressupõe que as etapas de 1 a 3 já tenham sido realizadas.

Critérios para uma Separação Adequada

O *fator de retenção* k (Equação 22-17) é uma medida do tempo de retenção corrigido, $t_r - t_m$, em unidades do tempo t_m , necessário para que a fase móvel passe através da coluna. Separações razoáveis exigem que k para todos os picos esteja na faixa entre 0,5 e 20. Se o fator de retenção for muito pequeno, o primeiro pico é distorcido pela frente do solvente. Se o fator de retenção for muito grande, a corrida cromatográfica levará muito tempo para terminar. No cromatograma inferior da Figura 24-12, t_m é o tempo em que a primeira perturbação na linha de base é observada próxima a 3 min. Se não observarmos uma perturbação na linha base, podemos estimar que

$$\text{Frente do solvente: } V_m \approx \frac{Ld_c^2}{2} \quad \text{ou, de forma equivalente, } t_m \approx \frac{Ld_c^2}{2F} \quad (24-4)$$

em que V_m é o volume no qual o soluto não retido é eluído (= volume no qual a frente do solvente aparece), L é o comprimento da coluna (cm), d_c é o diâmetro da coluna (cm) e F é a vazão (mL/min). Na cromatografia de fase reversa, t_m pode ser medido fazendo-se uma corrida cromatográfica com os solutos não retidos uracila (detectada em 260 nm) ou NaNO_3 (detectado em 210 nm) através da coluna.

Para uma análise quantitativa, é desejável uma resolução mínima (Figura 22-10) de 1,5 entre os dois picos mais próximos, de forma que picos vizinhos sejam separados. Por uma questão de robustez, uma resolução igual a 2 é ainda melhor. Dessa maneira, a resolução ainda permanece adequada se ocorrerem pequenas variações nas condições de operação ou a lenta deterioração na coluna.

Um método cromatográfico nunca deve exceder a pressão operacional superior prevista para o equipamento. Mantendo a pressão abaixo de ~15 MPa (150 bar, 2 200 libras/polegada²), prolongamos a vida útil da bomba, das válvulas, das vedações e do amostrador automático. A pressão pode dobrar durante a vida útil da coluna devido ao entupimento progressivo. O uso de uma pressão operacional ≤ 15 Mpa, durante o desenvolvimento do método analítico, permite compensar amplamente os efeitos de degradação da coluna.

Todos os picos (certamente todos que precisam ser medidos) devem ser simétricos, com um fator de assimetria A/B na faixa de 0,9-1,5 na Figura 22-14. As formas assimétricas dos picos devem ser corrigidas como descrito no final da Seção 24-1, antes de otimizarmos uma separação.

Otimização com um Solvente Orgânico

As combinações de acetonitrila, metanol e tetraidrofurano com água (ou tampão aquoso) oferecem uma faixa suficiente de interações dipolares ou de ligações hidrogênio com solutos

para separar um vasto número de compostos por cromatografia de fase reversa. A primeira mistura de solventes a ser tentada é a de acetonitrila e água. A acetonitrila tem uma viscosidade pequena, que proporciona uma pressão operacional relativamente baixa, e ela permite também a detecção por ultravioleta abaixo de 190 nm (Tabela 24-2). Em 190 nm, muitos analitos possuem alguma absorvância. O metanol é a segunda melhor escolha como solvente orgânico, pois ele tem viscosidade maior e um comprimento de onda de corte no ultravioleta maior. O tetraidrofurano é a terceira escolha, pois ele tem uma faixa útil menor no ultravioleta, é oxidado lentamente³² e atinge o equilíbrio com a fase estacionária mais lentamente. Na Tabela 24-4 encontram-se descritas as condições iniciais para a CLAE de fase reversa.

A Figura 24-12 ilustra uma série de experimentos feitos para estabelecer que CH₃CN (representado como B) a 35% v/v mais tampão a 65% v/v é um bom solvente para separar uma determinada mistura de analitos. O experimento inicial foi feito em uma elevada concentração de CH₃CN (B a 90%), de modo a garantir a eluição de todos os analitos presentes na amostra desconhecida. A seguir, a porcentagem de B foi sendo sucessivamente reduzida de modo a separar todos os componentes. O eluente contendo B a 40% não separou os picos 2 e 3 adequadamente e B a 30% levou muito tempo para eluir o pico 8. Por isso, selecionamos a composição contendo B a 35%.

A escolha do solvente orgânico:

1. acetonitrila
2. metanol
3. tetraidrofurano

Para evitar um descarte da acetonitrila na forma de um resíduo perigoso, podemos hidrolisá-la com acetato de sódio antes de despejá-la no esgoto do laboratório.³¹

“Regra de Três”: Diminuindo a porcentagem de B em 10%, aumenta o fator de capacidade, *k*, em um fator de ~3.

TABELA 24-4 Condições iniciais para a cromatografia de fase reversa

Fase estacionária:	C ₁₈ ou C ₈ sobre partículas esféricas de sílica tipo B de 5 ou 3 µm de diâmetro para operação na faixa de pH entre 2 e 7,5. Para a operação na faixa de pH entre 8 e 12, é preferível a sílica com pontes etileno (Figura 24-6). Para o funcionamento acima de 50°C, prefere-se a sílica protegida estericamente (Figura 24-8). Como alternativa, as fases estacionárias à base de polímero ou zircônia são estáveis em uma ampla faixa de pH e de temperatura.
Coluna:	Coluna de 0,21 × 15 cm para partículas de 5 µm Coluna de 0,21 × 10 cm para partículas de 3,5 µm (corrida cromatográfica mais curta com a mesma resolução) Ao mudar o tamanho de partícula, deve-se manter constante a razão comprimento da coluna/diâmetro da partícula para que obtenha uma resolução comparável na mesma vazão. Coluna de 0,46 × 15 cm para partículas de 5 µm Coluna de 0,46 × 10 cm para partículas de 3 µm (corrida cromatográfica mais curta com a mesma resolução)
Vazão:	1,0 mL/min para colunas de 0,46 cm de diâmetro 0,2 mL/min para colunas de 0,21 cm de diâmetro = $\left(\frac{0,21 \text{ cm}}{0,46 \text{ cm}}\right)^2 \left(1,0 \frac{\text{mL}}{\text{min}}\right)$
Fase móvel:	CH ₃ CN/H ₂ O para analitos neutros CH ₃ CN/tampão aquoso ^a para analitos iônicos orgânicos CH ₃ CN a 5% (v/v) em água até CH ₃ CN a 100% para a eluição com gradiente
Temperatura:	35°-40°C com controle de temperatura Algumas pessoas habitualmente preferem 50-60°C Coluna de 0,21 cm de diâmetro: 2 µL contendo 25-50 µg de cada analito Coluna de 0,46 cm de diâmetro: 5-10 µL contendo 25-50 µg de cada analito (Detectores de absorvância no ultravioleta antigos podem requerer mais amostras.)
Tamanho da amostra:	Corrida cromatográfica em coluna de 0,21 × 5 cm com partículas de sílica C ₁₈ de 3 µm a 30-40°C
Para espectrometria de massa:	Fase móvel é acetonitrila ou metanol mais um tampão aquoso volátil O tampão aquoso é preparado a partir de uma solução de formiato de amônio 2mM e 1-10 g de ácido fórmico por L (obtem-se um pH ≈ 2,7-1,7). O tampão formiato de amônio pode ser usado na faixa de pH entre 2,8 e 4,8. O tampão acetato de amônio pode ser empregado na faixa de pH ≈ 3,8-5,8. Emprega-se NH ₃ , ácido fórmico ou ácido acético para ajustar o pH. O carbonato de amônio pode ser usado na faixa de pH ≈ 8-11. Ionização química à pressão atmosférica ou interface electrospray. A técnica electrospray exige que o analito esteja carregado em solução

a. O tampão fosfato 25-50 mM/pH 2-3 é preparado tratando-se H₃PO₄ com KOH. O íon K⁺ é mais solúvel em solventes orgânicos que o íon Na⁺, o que reduz a formação de cauda. Essa concentração de fosfato é apropriada para a detecção por ultravioleta. Devemos adicionar 0,2 g de azida de sódio por litro de solução como conservante, caso o tampão não seja utilizado imediatamente.

Adaptado e modificado de L. R. Snyder, J. J. Kirkland e J. L. Glajch, *Practical HPLC Method Development* (New York: Wiley, 1997) e S. Needham, “HPLC Method Development for LC/MS”, curso de curta duração realizado em Pittcon em 2009.

Se $k > 20$, tente a eluição com gradiente.

Com B a 35%, o pico 1 é eluído em 4,9 min e o pico 8 é eluído em 125,2 min. A frente do solvente aparece em $t_m = 2,7$ min. Portanto, k para o pico 1 é $(4,9 - 2,7)/2,7 = 0,8$ e k para o pico 8 é $(125,2 - 2,7)/2,7 = 45$. Para $k > 20$, é indicada uma eluição com gradiente (Seção 24-4). Se todos os picos na Figura 24-12 pudessem ser resolvidos enquanto se mantém $0,5 \leq k \leq 20$, então teríamos uma separação isocrática eficiente. Se não tivéssemos que nos preocupar com as medidas dos picos 2 e 3, uma solução de B a 45% provavelmente seria uma boa escolha.

Otimização com Dois ou Três Solventes Orgânicos

As Figuras 24-24 e 24-25 ilustram um procedimento sistemático para desenvolvermos uma separação com combinações de solventes. O desenvolvimento do método chega ao seu final tão logo a separação se realize segundo todos os critérios estabelecidos. Há uma boa chance de conseguirmos uma separação adequada sem termos que passar por todas as etapas.

- Etapa 1** Otimizamos a separação com acetonitrila/tampão, de modo a produzir o cromatograma A na Figura 24-25.
- Etapa 2** Otimizamos a separação com metanol/tampão, de modo a produzir o cromatograma B.
- Etapa 3** Otimizamos a separação com tetraidrofurano/tampão, de modo a produzir o cromatograma C.
- Etapa 4** Misturamos os solventes usados em A, B e C, um par de cada vez, em uma proporção 1:1, para produzir os cromatogramas D, E e F.
- Etapa 5** Preparamos uma mistura 1:1:1 dos solventes para A, B e C, de modo a produzir o cromatograma G.
- Etapa 6** Se alguns dos resultados de A até G forem suficientemente bons, selecionamos os dois melhores pontos e misturamos os solventes, de modo a obter os pontos entre esses dois sistemas.

Se a separação não parecer boa após a etapa 5, necessitamos tentar uma fase estacionária diferente ou outra forma de cromatografia.

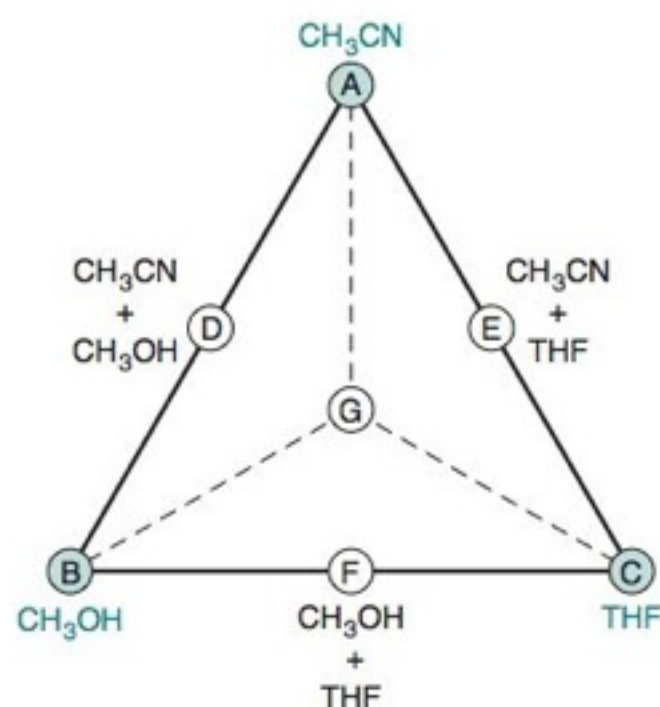


FIGURA 24-24 Diagrama do triângulo de desenvolvimento de métodos em CLAE. A sigla THF corresponde ao solvente tetraidrofurano. A Figura 24-25 mostra como o procedimento é aplicado em uma separação cromatográfica real.

A obtenção de um espectro inteiro de ultravioleta para cada pico conforme é eluído, através de um espectrômetro com conjunto de fotodiodos, permite saber a identidade de cada pico.

Vamos examinar a Figura 24-25 para ver como funciona o procedimento sistemático. A etapa 1 é para gerar o cromatograma A variando-se as proporções de acetonitrila e de tampão aquoso (como na Figura 24-12), de modo a obter-se a melhor separação dentro da faixa de $0,5 \leq k \leq 20$. Na melhor composição, acetonitrila 30%/tampão 70%, os picos 4 e 5 ainda não estão resolvidos adequadamente para a análise quantitativa.

Na CLAE, a diminuição da vazão normalmente melhora a resolução. Para a Figura 24-25, escolhemos a vazão de 1,0 mL/min a fim de manter $k < 10$ (em vez de < 20), de modo a obtermos um tempo de corrida cromatográfica inferior a ~25 min. No cromatograma A, $k = 1,1$ para o pico 1 e $k = 8,1$ para o pico 7. Se a vazão tivesse sido de 2,0 mL/min, então $k < 20$ daria um tempo de corrida abaixo de ~25 min.

A etapa 2 procura um solvente constituído pela mistura metanol/tampão de modo a obter-se a melhor separação no ponto B. Não é necessário repetirmos tudo novamente com metanol a 90%. A Figura 24-26 nos permite selecionar uma mistura metanol/água com aproximadamente a mesma força eluente que uma dada mistura acetonitrila/água. Uma linha vertical, traçada a partir da acetonitrila a 30% (a composição usada no cromatograma A), intercepta a linha do metanol próximo a 40%. Portanto, o metanol a 40% possui, aproximadamente, a mesma força eluente que a acetonitrila a 30%. O primeiro experimento, feito para estabelecer o ponto B na Figura 24-25, utilizou metanol a 40%. O uso do método de tentativa e erro (com metanol a 45% e a 35%) demonstrou que o metanol a 40% produz a melhor separação, mas a separação ainda é ruim. No cromatograma B na Figura 24-25, os sete componentes deram somente cinco picos. Quando trocamos da acetonitrila para metanol, a ordem de eluição de alguns compostos mudou.

A etapa 3 produz o cromatograma C na Figura 24-25 usando tetraidrofurano. A Figura 24-26 nos diz que o tetraidrofurano a 22% tem a mesma força eluente que a acetonitrila a 30%. Quando tentamos usar tetraidrofurano a 22%, os tempos de eluição foram muito longos. O método de tentativa e erro demonstrou que o tetraidrofurano a 32% era a melhor escolha. Todos os sete compostos encontram-se nitidamente separados no cromatograma C em um tempo aceitável. Entretanto, há uma inclinação na linha de base associada à frente do solvente entre os picos 3 e 1, o que interfere na determinação quantitativa do pico 1. A ordem de eluição com tetraidrofurano é bastante diferente da ordem com acetonitrila. Em geral, a mudança de solventes é um processo eficiente para modificar as retenções relativas de diferentes compostos.

A etapa 4 gera os cromatogramas D, E e F. A composição em D é uma mistura 1:1 dos solventes usados em A e B. Como usamos acetonitrila a 30% em A e metanol a 40% em B, D foi obtido com a mistura acetonitrila 15%/metanol 20%/tampão 65%. De maneira semelhante, o cromatograma E foi obtido com uma mistura 1:1 dos solventes em A e C. O cromatograma F foi obtido com uma mistura 1:1 dos solventes em B e C.

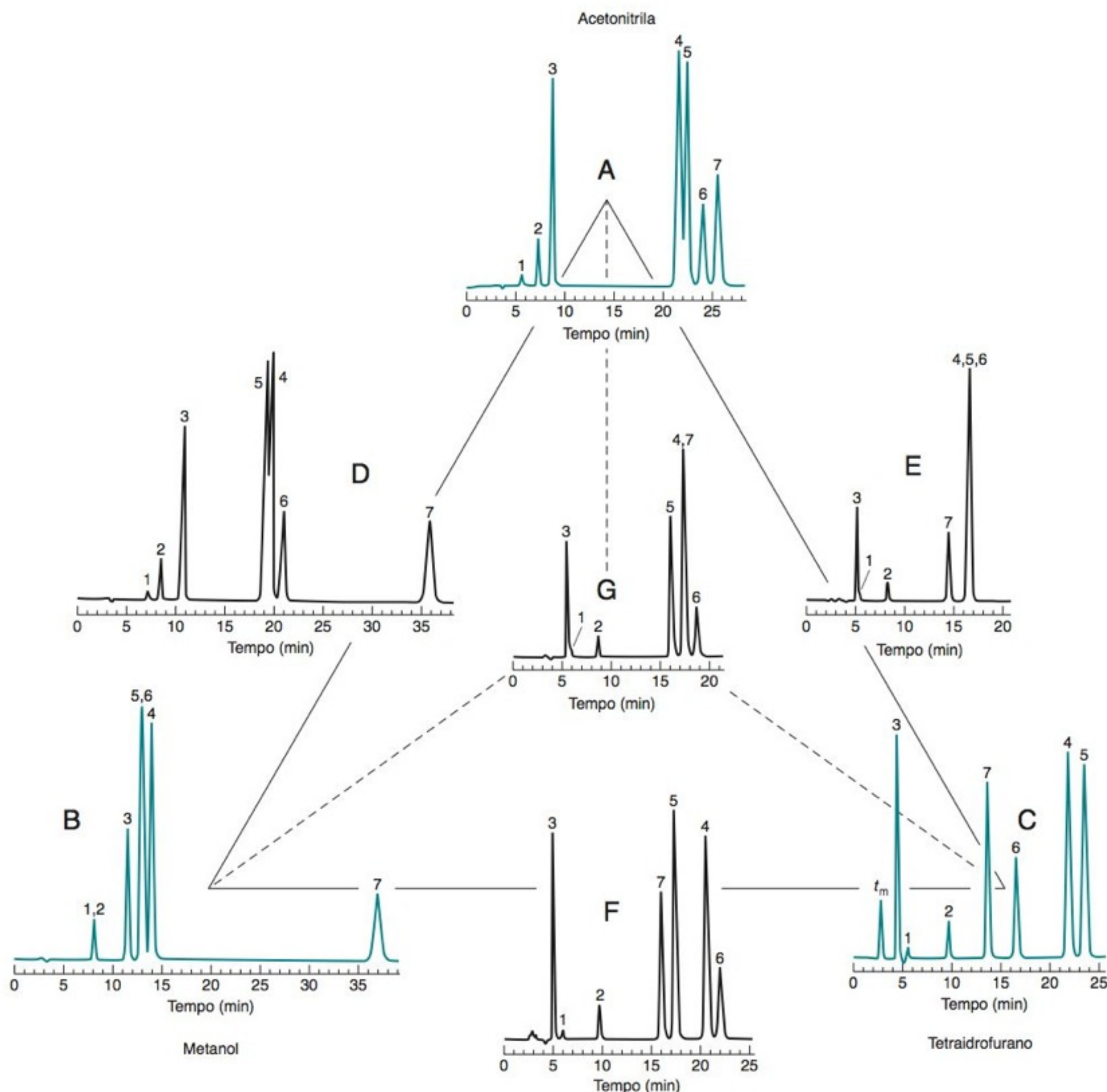


FIGURA 24-25 Aplicação do triângulo de desenvolvimento de métodos para a separação de sete compostos aromáticos por CLAE. Coluna: 0,46 × 25 cm de Hypersil ODS (C_{18} sobre sílica de 5 μ m), a temperatura ambiente ($\sim 22^\circ\text{C}$). A taxa de eluição foi de 1,0 mL/min com os seguintes solventes: (A) acetonitrila 30% (v/v)/tampão 70% (v/v); (B) metanol 40%/tampão 60%; (C) tetraidrofurano 32%/tampão 68%. O tampão aquoso continha KH_2PO_4 25 mM mais NaN_3 0,1 g/L, com o pH ajustado a 3,5 com HCl. Os pontos D, E e F estão a meio caminho entre os vértices; (D) acetonitrila 15%/metanol 20%/tampão 65%; (E) acetonitrila 15%/tetraidrofurano 16%/tampão 69%; (F) metanol 20%/tetraidrofurano 16%/tampão 64%. O ponto G, no centro do triângulo, é uma mistura igual de A, B e C, com a composição acetonitrila 10%/metanol 13%/tetraidrofurano 11%/tampão 66%. A inclinação negativa em C, entre os picos 3 e 1, está associada à frente do solvente. As identidades dos picos foram determinadas com um espectrofotômetro de ultravioleta com conjunto de fotodiodos: (1) álcool benzílico; (2) fenol; (3) 3',4'-dimetoxiacetofenona; (4) *m*-dinitrobenzeno; (5) *p*-dinitrobenzeno; (6) *o*-dinitrobenzeno; (7) benzoína.

O cromatograma D não é aceitável, pois os picos 4 e 5 se sobrepõem. O cromatograma E é pior ainda, pois os picos 1 e 3 se sobrepõem e os picos 4, 5 e 6 também. Mas (viva!), o cromatograma F é o que estávamos esperando: todos os picos estão separados e o primeiro pico (3) não apresenta interferência devido à depressão proveniente do solvente. Terminamos! A composição do solvente em F (metanol 20%/tetraidrofurano 16%/tampão 64%) realiza a desejada separação. Os picos 4 e 6 têm uma resolução mínima de 1,8. (Teríamos preferido uma resolução $> 2,0$!) Todos os picos são simétricos e estão dentro da faixa de $k = 0,9 - 7,5$. A pressão operacional permaneceu razoável.

$$\text{Resolução} = \frac{\Delta t_r}{w_{\text{méd}}} = \frac{0,589 \Delta t_r}{w_{1/2}}$$

Δt_r = separação entre os picos
 $w_{\text{méd}}$ = largura média na linha base
 $w_{1/2}$ = largura média a meia altura

Após a otimização do solvente, pode ser ainda necessário melhorar a resolução. Para aumentar a resolução, podemos

- diminuir a vazão
- aumentar o comprimento da coluna
- diminuir o tamanho da partícula

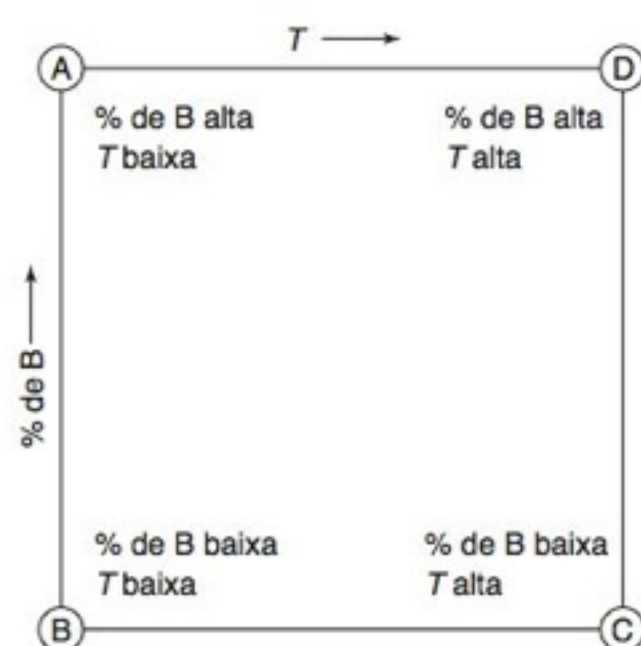


FIGURA 24-27 Desenvolvimento de método isocrático para CLAE, usando a composição do solvente, % de B, e a temperatura, T , como variáveis independentes. Os valores da % de B e da T variam, cada um, entre valores altos e baixos selecionados. Pelo aspecto dos cromatogramas resultantes das condições A-D, podemos selecionar as condições intermediárias para melhorar a separação.

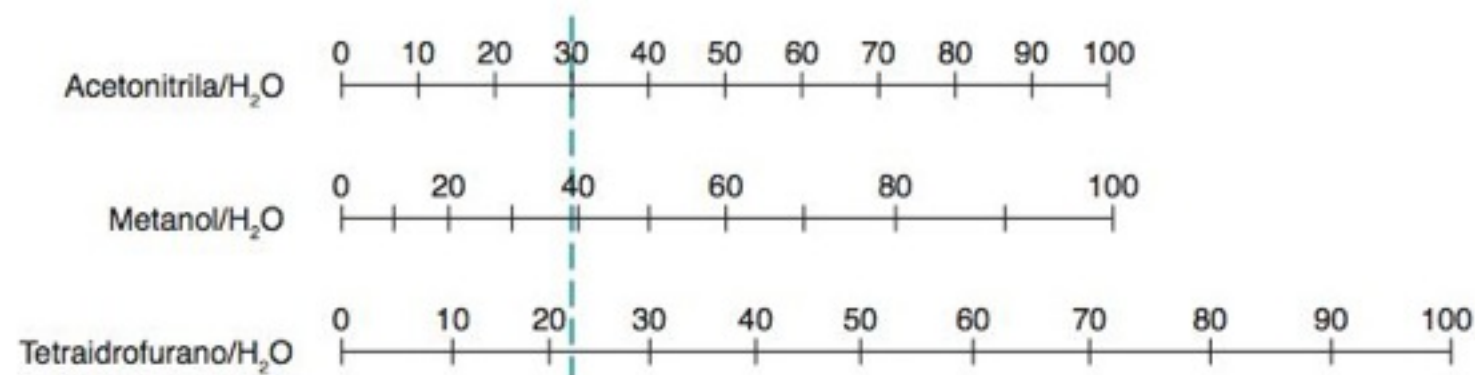


FIGURA 24-26 Diagrama (nomograma) mostrando as porcentagens em volume de solventes tendo a mesma força eluente. Uma linha vertical intercepta cada linha de solvente no mesmo valor de força eluente. Por exemplo, a mistura acetonitrila 30%/água 70% tem aproximadamente a mesma força eluente que a mistura metanol 40% (v/v) ou tetraidrofurano 22% (v/v). [De L. R. Snyder, J. J. Kirkland e J. L. Glajch, *Practical HPLC Method Development* (New York: Wiley, 1997).]

Se nenhuma das tentativas tivesse dado certo, a etapa 5 daria origem ao cromatograma G na Figura 24-25, usando-se uma mistura 1:1:1 dos solventes de A, B e C. Para terminarmos de forma completa a apresentação, mostramos o resultado em G. Os picos 1 e 3 se sobrepõem, assim como os picos 4 e 7.

Se algumas das composições de A a G fossem aproximadamente boas, as composições entre os pontos teriam sido melhores. Por exemplo, se A e D fossem quase bons, talvez uma mistura dos solventes em A e D tivesse sido melhor.

A Temperatura como uma Variável

As mudanças de temperatura na coluna afetam as retenções relativas dos diferentes compostos e uma temperatura elevada permite a condução de uma cromatografia em alta velocidade.³³ A Figura 24-27 sugere um procedimento sistemático para o desenvolvimento de um método no qual a composição do solvente e a temperatura são as duas variáveis independentes. Para a operação em temperaturas elevadas, o pH deve estar abaixo de 6, de modo a retardar a dissolução da sílica. Como alternativa, temos as fases estacionárias baseadas em zircônia que podem operar até pelo menos 200°C.

Escolha de uma Fase Estacionária

A fase estacionária mais comum é a sílica C_{18} , que é capaz de separar uma ampla variedade de misturas quando o solvente é cuidadosamente selecionado, como foi visto na Figura 24-25. Entretanto, ela não pode realizar todas as separações. A Tabela 24-5 é um guia para a seleção de outras fases ligadas. Um “modelo de subtração hidrofóbica” quantitativo, com um banco de dados de vários milhares de colunas comerciais de CLAE, está disponível gratuitamente para ajudar o analista a selecionar colunas para um determinado tipo de separação.³⁴

TABELA 24-5 Seleção das fases estacionárias quimicamente ligadas para CLAE

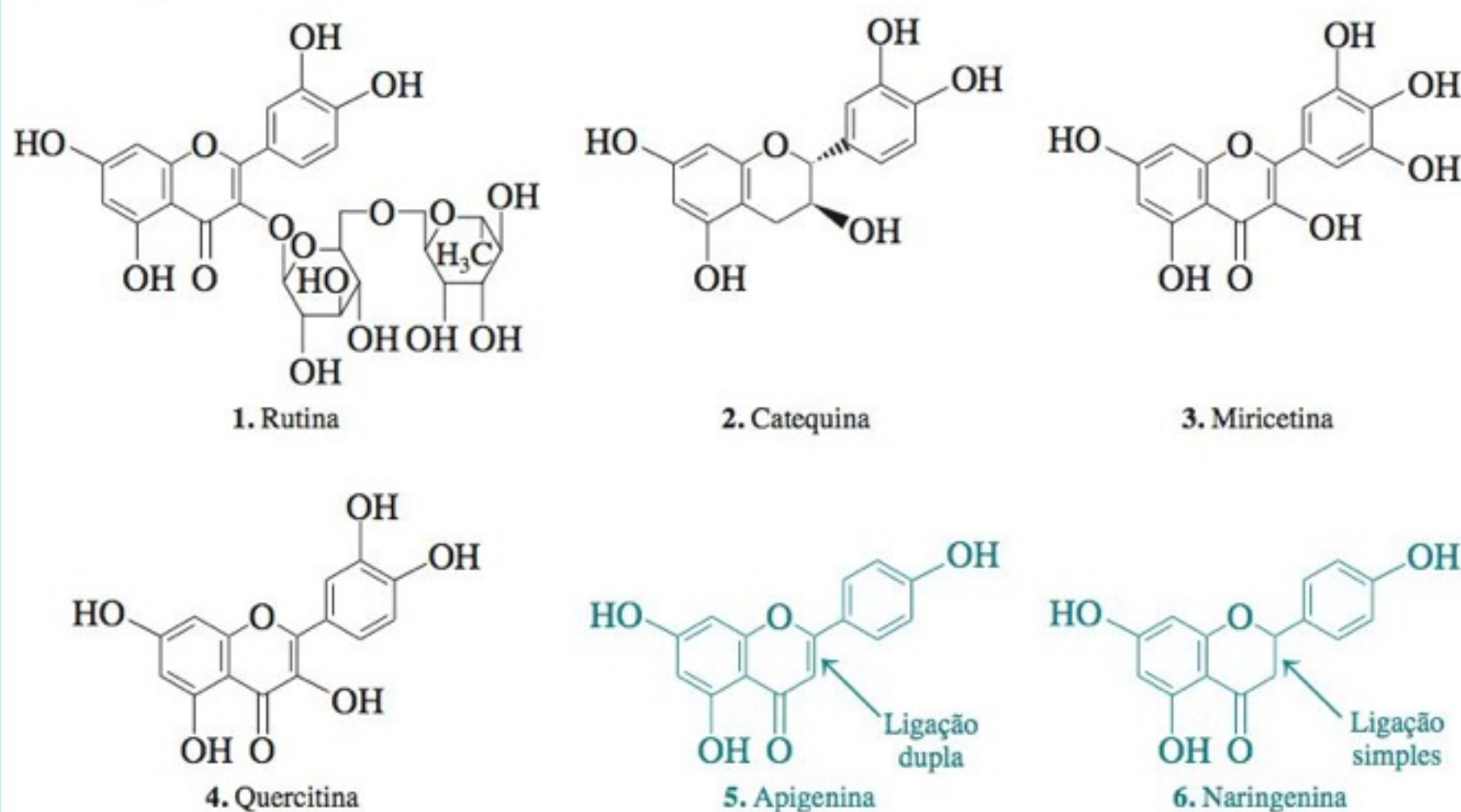
Grupo ligado	Polaridade	Mecanismos de retenção	Comentários
C_{18} , C_8 , C_4	Apolar	van der Waals	C_8 não retém compostos hidrofóbicos tão fortemente quanto C_{18}
Fenil	Apolar	Hidrofóbica e pi-pi	
Ciano	Intermediário	Hidrofóbica, dipolo-dipolo e pi-pi	Resolve os compostos orgânicos polares em cromatografias de fase reversa ou de fase normal
Amino	Polar ($-NH_2$) ou iônico ($-NH_3^+$)	Dipolo-dipolo e ligação H	Separações de fase normal ou de troca iônica; separa carboidratos, compostos orgânicos polares e íons inorgânicos; reage com aldeídos e cetonas
Sílica nua	Muito polar	Ligação H	Separações de fase normal

Para acessar gratuitamente uma ferramenta de seleção de coluna, veja o portal <http://www.usp.org/USPNF/columnsDB.html>.

FONTE: C. S. Young e R. J. Weigand, “An Efficient Approach to Column Selection in HPLC Method Development”, *LCGC* **2002**, 20, 464.

EXEMPLO Seleção de uma Fase Ligada

Sugira um procedimento para separar em um curto intervalo de tempo os compostos vistos a seguir.



Solução Os compostos com as estruturas mais similares são provavelmente os mais difíceis para separar. Dos compostos na mistura, **5** e **6** são os mais semelhantes, diferindo somente por uma ligação C=C. A Tabela 24-5 sugere que a fase estacionária com grupos fenil ou ciano, que retém analitos por interações pi-pi, pode ser boa para diferenciar **5** e **6**. Para uma análise rápida, porém com boa resolução, selecione uma coluna curta com tamanho pequeno de partículas e faça uma corrida cromatográfica em uma vazão rápida. A Figura 24-28 mostra que **5** e **6** são resolvidos por uma coluna de fenil, mas não por uma coluna de C₁₈.

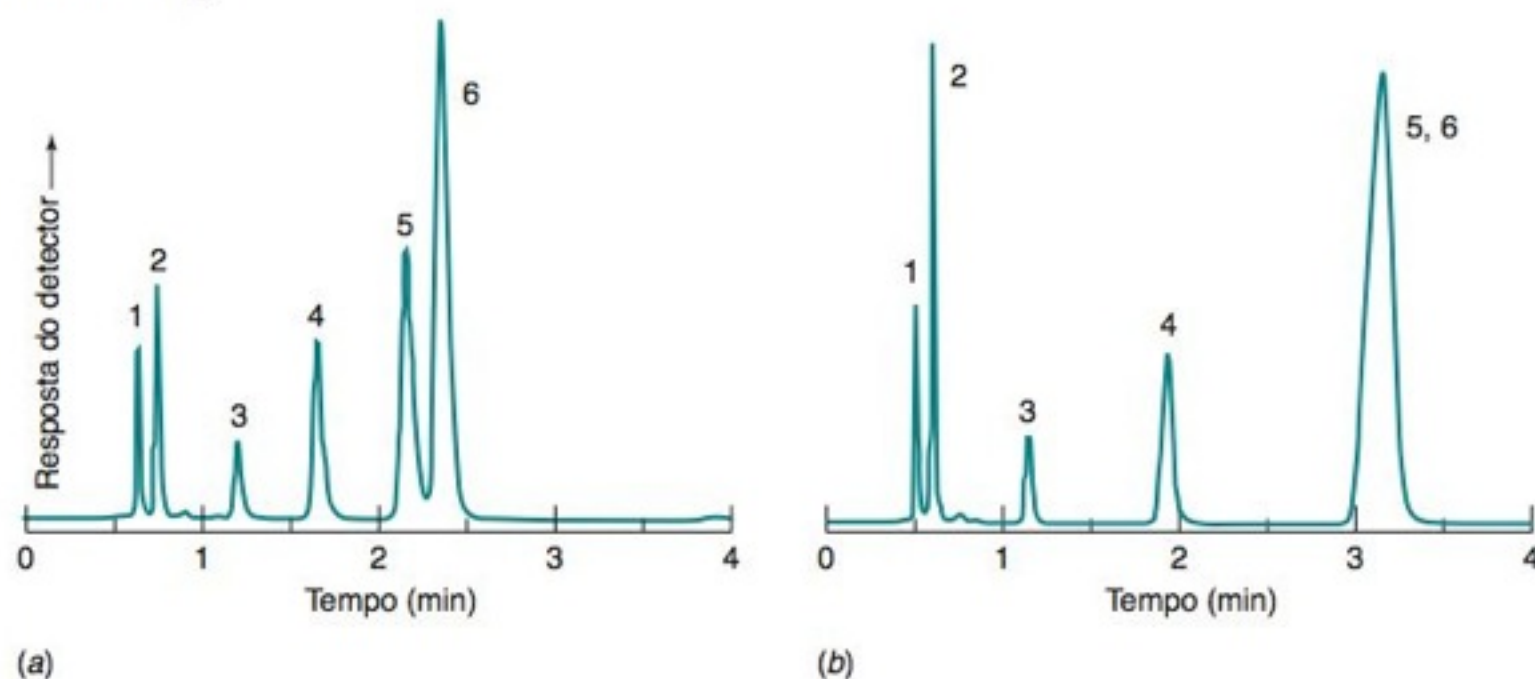


Figura 24-28 Separação de seis compostos em colunas de (a) sílica-fenil e (b) sílica C₁₈, com tamanho de partícula de 3 µm, utilizando 35:65 (v/v) de acetonitrila/ácido trifluoroacético aquoso 0,2%. Tamanho da coluna: 7 × 53 mm; vazão = 2,5 mL/min. [De C. S. Young e R. J. Weigand, "An Efficient Approach to Column Selection in HPLC Method Development", *LCGC* **2002**, 20, 464. Cortesia de Alltech Associates.]

Teste a Você Mesmo Que outra fase estacionária na Tabela 24-5 poderia separar os seis compostos? (**Resposta:** Tentaríamos a sílica nua para separar esses compostos polares.)

Discutimos várias maneiras de trocar a retenção relativa de dois picos muito próximos. Alguns métodos são mais difíceis de serem implementados do que outros. Uma sugestão de ordem de etapas de tentativas – do mais fácil para o mais difícil – é: (1) mudar a força do solvente através da variação da fração de cada solvente; (2) mudar a temperatura; (3) mudar o pH (em pequenas variações); (4) utilizar um solvente diferente; (5) utilizar um tipo diferente de fase estacionária.³⁵

24-4 Separações com Gradiente³

A Figura 24-12 mostra uma separação isocrática de oito compostos que necessitava de um tempo de corrida cromatográfica superior a 2 h. Quando a força do eluente foi suficientemente baixa para resolver os primeiros picos (2 e 3), a eluição dos últimos picos foi muito lenta. Para manter a resolução desejada, mas diminuir o tempo de análise, o *gradiente segmentado* (um gradiente com várias partes distintas) na Figura 25-13 foi selecionado. Os picos 1-3 foram separados com uma força do eluente baixa (B a 30%). Entre 8 e 13 min, a fração de B foi aumentada linearmente de 30 para 45% para eluir os picos do meio. Entre 28 e 30 min, a fração de B foi aumentada linearmente de 45 para 80% para eluir os picos finais.

Volume de Residência e Tempo de Residência

$$t_D = \frac{\text{volume de residência (mL)}}{\text{vazão (mL/min)}}$$

O volume entre o ponto em que os solventes são misturados e o início da coluna é chamado de **volume de residência**. O *tempo de residência*, t_D , é o tempo necessário para o gradiente atingir a coluna. Em diferentes sistemas, os volumes de residência variam entre 0,5 e 10 mL. Para a Figura 25-13, o volume de residência é de 5 mL e a vazão é 1,0 mL/min. Portanto, o tempo de residência é igual a 5 min. Uma variação no solvente iniciada em 8 min não alcança a coluna antes de 13 min.

As diferenças nos volumes de residência entre diferentes sistemas é uma importante razão para que as condições de separações com gradiente em um cromatógrafo não sejam necessariamente transferidas para outro. É bastante útil citar o volume de residência de um sistema quando fazemos um relatório sobre uma separação com gradiente. Uma maneira para compensar o volume de residência é injetar a amostra no tempo t_D , em vez de injetá-la no tempo $t = 0$.

Podemos medir o volume de residência desconectando inicialmente a coluna e conectando o tubo de entrada diretamente ao tubo de saída. Colocamos água nos reservatórios A e B do sistema de distribuição de solvente. Adicionamos acetona a 0,1% v/v ao reservatório B. Programamos o gradiente para ir de 0 a 100% de B em 20 min e começamos o gradiente em $t = 0$. Com o detector ajustado em 260 nm, a resposta ficará idealmente parecida à da Figura 24-29. O intervalo de tempo entre o início do gradiente e a primeira resposta no detector é o tempo de residência, t_D .

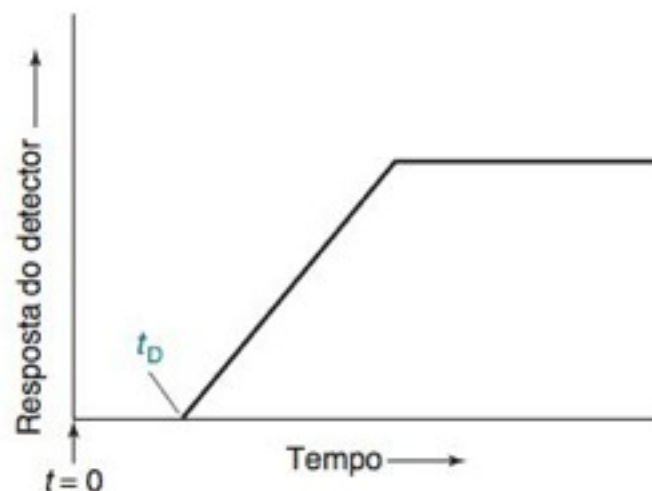


FIGURA 24-29 Medida do tempo de residência usando um solvente que não absorve no reservatório A e um solvente com pouca absorção no reservatório B. O gradiente, de 0 a 100% de B, começa no tempo $t = 0$, mas não alcança o detector antes do tempo t_D . A coluna é removida do sistema para esta medida. A resposta real será arredondada, em vez das interseções agudas vistas nesta ilustração.

A Eluição com Gradiente É uma Excelente Maneira para Começar o Desenvolvimento de um Método

- A primeira corrida cromatográfica de uma nova mistura deve ser com gradiente.
- Se $\Delta t/t_G > 0,25$, devemos usar uma eluição com gradiente.
- Se $\Delta t/t_G < 0,25$, devemos usar uma eluição isocrática.
- Um solvente isocrático deve ter a composição igual àquela que é aplicada na coluna a meio caminho do intervalo de tempo Δt .

A forma mais rápida de investigar uma nova mistura, visando decidir se usamos eluição isocrática ou com gradiente, é fazer uma corrida cromatográfica com um amplo gradiente, como o da Figura 24-30a,³⁶ que mostra como a mistura da amostra da Figura 24-12 é separada por um gradiente linear de acetonitrila, variando de 10 a 90% de acetonitrila em 40 min. O *tempo de gradiente*, t_G , é o tempo em que a composição do solvente varia (40 minutos). Vamos considerar que Δt seja a diferença entre os tempos de retenção do primeiro e do último pico no cromatograma. Na Figura 24-30a, $\Delta t = 35,5 - 14,0 = 21,5$ min. O critério para a escolha de quando usar um gradiente é

Use um gradiente se $\Delta t/t_G > 0,25$

Use eluição isocrática se $\Delta t/t_G < 0,25$

Se todos os picos são eluídos em uma pequena faixa de variação nas concentrações do solvente, então a eluição isocrática é recomendável. Se for necessária uma ampla faixa de concentrações do solvente, a eluição com gradiente é mais prática. Na Figura 24-30a, $\Delta t/t_G = 21,5/40 = 0,54 > 0,25$. Portanto, a eluição com gradiente é recomendada. A eluição isocrática é possível, mas o tempo necessário na Figura 24-12 é longo demais em termos práticos.

Se a eluição isocrática é indicada em função de $\Delta t/t_G < 0,25$, então um bom solvente inicial é aquele com a composição necessária para o ponto na metade do intervalo de tempo Δt . Ou seja, se o primeiro pico é eluído em 10 min e o último pico em 20 min, um solvente isocrático razoável tem a composição definida como a do gradiente no instante de 15 min.

Desenvolvimento de uma Separação com Gradiente

A primeira corrida cromatográfica deve examinar uma ampla faixa de força eluente, como a de B entre 10 e 90% em 40 min na Figura 24-30a. Como o tempo de residência foi de 5 min e o gradiente começou em $t = 0$, o gradiente não alcançou a coluna antes de $t = 5$ min. (Teria sido melhor injetar a amostra em $t = 5$ min, mas isto não foi feito.) Por sorte, a primeira corrida na Figura 24-30 produziu uma separação satisfatória de todos os oito picos. Podemos parar neste ponto se estivermos satisfeitos com um tempo de corrida cromatográfica de 36 min.

Ao desenvolvermos um método com gradiente, a etapa seguinte é a de procurarmos espalhar mais os picos por meio de um gradiente menos pronunciado. Para um tempo de residência de 5 min, o perfil do gradiente da Figura 24-30a se assemelha ao da Figura 24-31. O pico 1 foi eluído em 14,0 min, quando o solvente continha 28% de B. O pico 8 foi eluído próximo de 35,5 min, em um valor de B de 71%. As regiões do gradiente de B entre 10 e 28% e de B entre 71 e 90% não são realmente necessárias. Logo, a segunda corrida podia ter sido feita com um gradiente entre 28 e 71% de B no mesmo tempo t_G (40 min). As condições escolhidas para a corrida cromatográfica na Figura 24-30b foram entre 30 e

Etapas no desenvolvimento de um método com gradiente:

1. Corremos um gradiente amplo (por exemplo, de B a 5% até 95%) em 40-60 min. A partir desta corrida cromatográfica, decidimos se a eluição com gradiente ou a eluição isocrática é melhor.
2. Se a eluição com gradiente for escolhida, suprimimos a sua ação antes do primeiro pico e então prosseguimos aplicando o gradiente até o último pico. O tempo de gradiente a ser utilizado é o mesmo que na etapa 1.
3. Se a separação na etapa 2 é aceitável, tentamos reduzir o tempo de gradiente para tornarmos a corrida cromatográfica mais rápida.

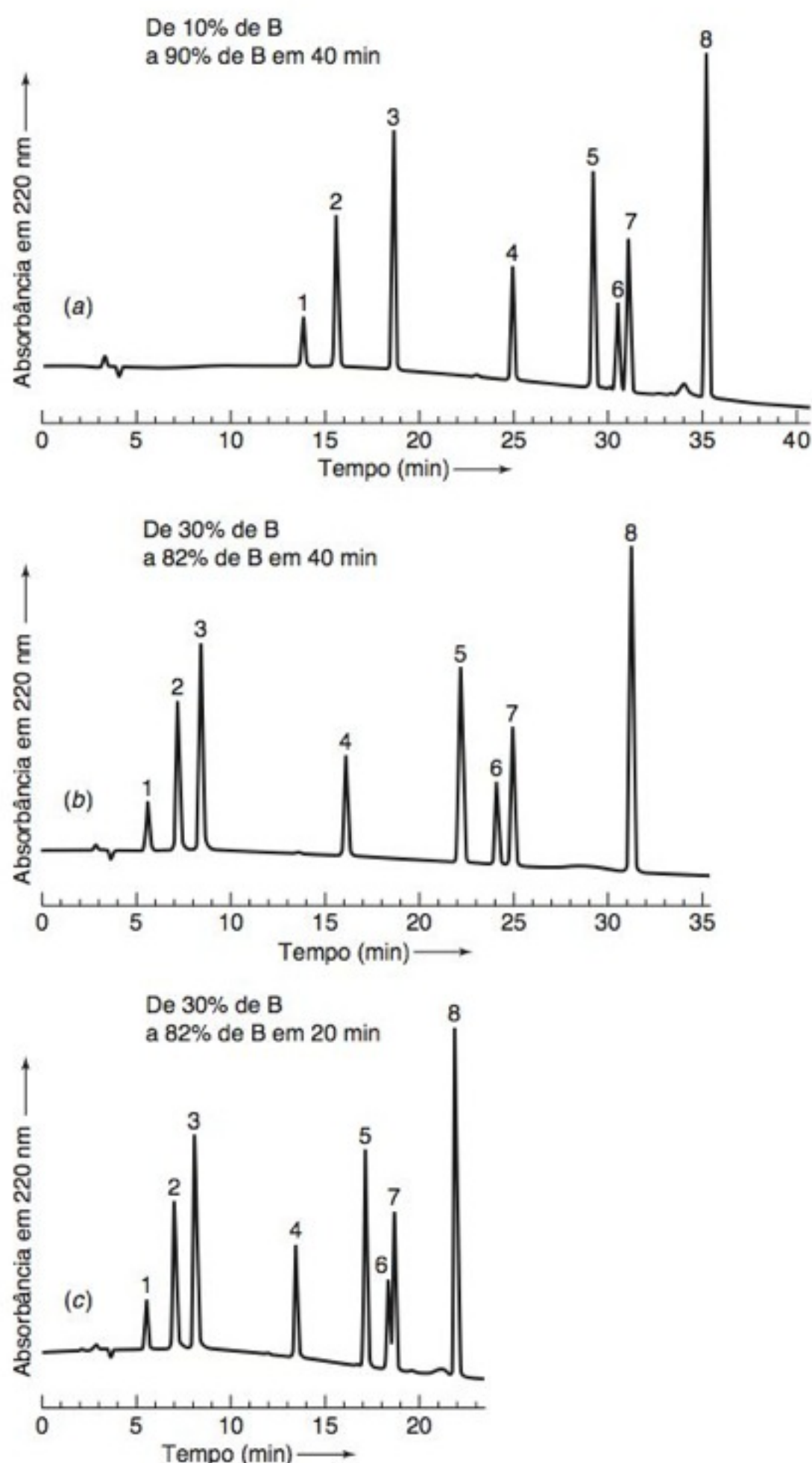
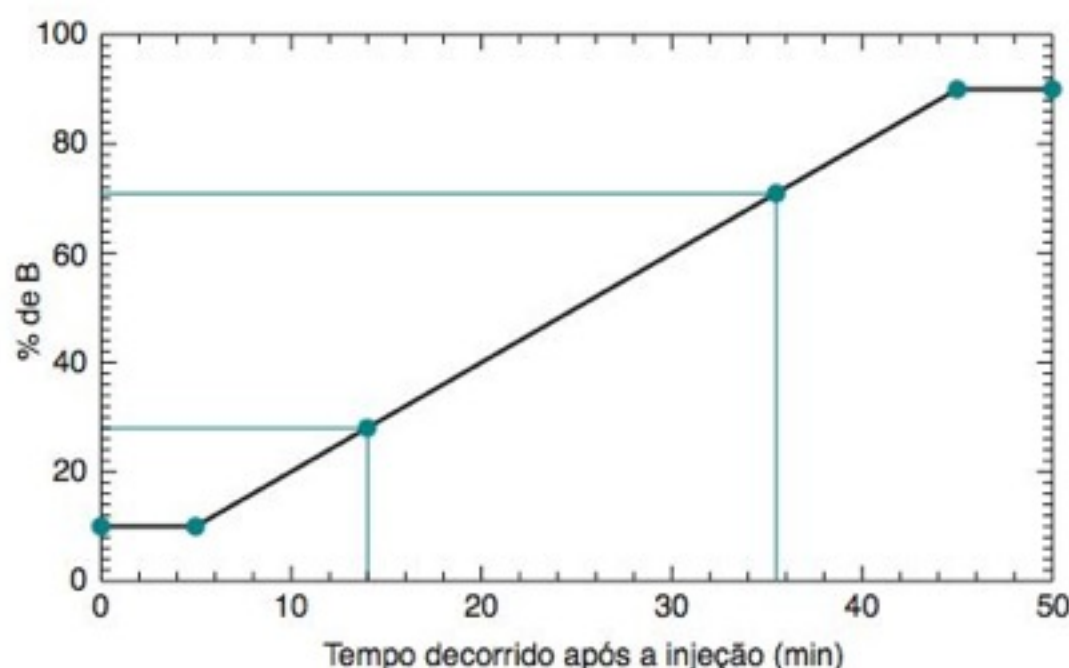


FIGURA 24-30 Separações com gradiente linear da mistura usada na Figura 24-12, com a mesma coluna e o mesmo sistema de solvente [tampão (solvente A) com acetonitrila (solvente B)], em uma vazão de 1,0 mL/min. O tempo de residência foi de 5 min.

FIGURA 24-31 Gráfico mostrando o gradiente de solvente da Figura 24-30a. O gradiente começou no tempo de injeção ($t = 0$), mas o tempo de residência era de 5 min. Logo, o solvente foi B a 10% durante os primeiros 5 min. A seguir, a composição aumentou linearmente para 90% de B em 40 min. Após $t = 45$ min, a composição passou a ser mantida constante em 90% de B.



82% de B em 40 min. Este gradiente espalhou mais os picos e reduziu um pouco o tempo de corrida, de 40 para 32 min.

Na Figura 24-30c, queremos ver se um gradiente mais pronunciado permite reduzir o tempo de corrida cromatográfica. Os limites do gradiente foram os mesmos do cromatograma b, mas t_G foi reduzido para 20 min. Os picos 6 e 7 não estão completamente resolvidos com o tempo de gradiente menor. O cromatograma b representa um conjunto de condições razoáveis para a separação com gradiente.

Se a separação na Figura 24-30b não fosse aceitável, podíamos tentar melhorá-la, reduzindo a vazão ou aplicando um *gradiente segmentado*, como o da Figura 24-13. O gradiente

BOXE 24-4 Escolhendo as Condições do Gradiente e a Escala do Gradiente

Agora, vamos apresentar as equações que nos permitem selecionar condições de gradiente linear sensíveis, e a escala dos gradientes de uma coluna para outra. Para a eluição com gradiente, o fator de retenção médio, k^* , para cada soluto, é o valor de k quando o soluto se situa no meio da coluna:

$$k^* = \frac{t_G F}{\Delta \Phi V_m S} \quad (24-10)$$

em que t_G é o tempo de gradiente (min), F é a vazão (mL/min), $\Delta \Phi$ é a mudança da composição do solvente durante o gradiente, V_m é o volume da fase móvel na coluna (mL) e S é o coeficiente angular no modelo linear solvente-força (Equação 24-5). Usaremos o valor de $S = 4$ como representativo para a discussão que se segue.

Em uma eluição isocrática, um fator de retenção $k \approx 5$ proporciona uma separação da frente de solvente e não requer um tempo excessivo. Para uma eluição com gradiente, $k^* \approx 5$ é uma condição de partida razoável. Vamos calcular um tempo de gradiente sensível para o experimento na Figura 24-30a, no qual escolhemos um gradiente entre 10 e 90% de B ($\Delta \Phi = 0,8$), em uma coluna de $0,46 \times 25$ cm, eluída com uma vazão de 1,0 mL/min. A partir da Equação 24-4, $V_m \approx L d_c^2 / 2 = (25 \text{ cm}) (0,46 \text{ cm})^2 / 2 = 2,65 \text{ mL}$. Calculamos o tempo de gradiente requerido rearranjando a Equação 24-10:

$$t_G = \frac{k^* \Delta \Phi V_m S}{F} = \frac{(5)(0,8)(2,65 \text{ mL})(4)}{(1,0 \text{ mL/min})} = 42 \text{ min} \quad (24-11)$$

Um tempo de gradiente razoável poderia ser 42 min. Na Figura 24-30a, t_G é 40 min, dando $k^* = 4,7$. Na Figura 24-30b, mudamos o gradiente para $\Delta \Phi = 0,52$, fornecendo uma melhor separação:

$$k^* = \frac{t_G F}{\Delta \Phi V_m S} = \frac{(40 \text{ min})(1,0 \text{ mL/min})}{(0,52)(2,65 \text{ mL})(4)} = 7,3$$

A separação é pior na Figura 24-30c, na qual $k^* = 3,6$.

Se obtivermos sucesso na separação com gradiente e quisermos transferi-la de uma coluna 1 para uma coluna 2, onde as dimensões são diferentes, as relações de escala são:

$$\frac{F_2}{F_1} = \frac{m_2}{m_1} = \frac{d_2}{d_1} = \frac{V_2}{V_1} \quad (24-12)$$

em que F é a vazão volumétrica (mL/min), m é a massa da amostra, d é o tempo de residência antes de o gradiente atingir a coluna, e V o volume total da coluna. O tempo de gradiente, t_G , não pode ser mudado. Na Figura 24-31, o tempo de residência $d = 5$ min é devido ao volume de residência entre o misturador e a coluna. A Equação 24-12 nos diz para trocar a vazão volumétrica, a massa de amostra e o tempo de residência em proporção ao volume da coluna. Se o volume de residência é pequeno em comparação com o volume de solvente na coluna V_m , o tempo de residência d pode não ter importância. Contudo, se o volume de residência é grande, d se torna um importante fator sobre o qual precisamos ter um pequeno controle.

Suponha que temos um gradiente otimizado em uma coluna de $0,46 \times 25$ cm e queremos transferi-lo para uma coluna de $0,21 \times 10$ cm. O quociente V_2/V_1 é $(\pi r^2 L)_2 / (\pi r^2 L)_1$, em que r é o raio da coluna e L é o comprimento da coluna. Para estas colunas, $V_2/V_1 = 0,083$. A Equação 24-12 nos sugere diminuir a vazão volumétrica, a massa de amostra e o tempo de retardo por 0,083 vez os valores utilizados para a coluna grande. O tempo de gradiente não pode ser mudado.

Quando fazemos estas mudanças, descobrimos que k^* é o mesmo para ambas as colunas. Se mudarmos uma condição que afeta k^* , precisamos fazer uma mudança compensatória para restaurar k^* . Por exemplo, a Equação 24-10 nos indica que se escolhermos dobrar t_G , precisamos diminuir a vazão pela metade, de maneira que o produto $t_G F$ seja constante e k^* permaneça constante.

segmentado fornece uma composição de solvente apropriada para cada região do cromatograma. É fácil realizarmos experimentos envolvendo a vazão e os perfis de gradiente. As maiores dificuldades para melhorar uma separação envolvem as trocas de solvente, o uso de colunas maiores, o emprego de tamanho de partícula menor na fase estacionária, ou a troca da fase estacionária. O Boxe 24-4 mostra como selecionar o tempo de gradiente (t_G) e a escala de gradientes de um tamanho de coluna para outro.

24-5 Use um Computador!

O desenvolvimento de um método analítico pode ser muito simplificado por simulações em computador usando programas disponíveis comercialmente^{3,37} ou sua própria planilha eletrônica. Com os dados de um pequeno número de experimentos, podemos prever os efeitos da composição do solvente e da temperatura nas separações isocráticas ou com gradiente. Usando um computador, podemos selecionar as condições ótimas em questão de horas, em vez de dias de trabalho.

A base para a maioria das simulações de separações de fase reversa é o *modelo empírico linear solvente-força*, o qual supõe uma relação logarítmica entre o fator de retenção, k , de um dado soluto e a composição da fase móvel, Φ :

$$\log k \approx \log k_w - S\Phi \quad (24-5)$$

em que $\log k_w$ é o fator de retenção extrapolado para um eluente 100% aquoso, Φ é a fração de solvente orgânico ($\Phi = 0,4$ para um solvente composto por 40% em volume de solvente orgânico + 60% em volume de H_2O) e S é uma constante para cada composto, cujo valor típico é ~ 4 para moléculas pequenas. A Figura 24-32 mostra as medidas para nove compostos na faixa de Φ entre 0,65 e 0,8 em metanol + água como eluente, em uma coluna de C_{18} . Os parâmetros S e $\log k_w$ são, respectivamente, os coeficientes angular e linear nas retas da Figura 24-32.

A Equação 24-5 não é exata para uma ampla faixa de composição de solvente (Φ). Na Figura 24-32, os autores variaram apenas Φ de 0,65 a 0,8. Quando extrapolamos além da faixa medida de Φ , estamos em uma região obscura. Os dados da Figura 24-32 foram obtidos em valores elevados de Φ , a fim de manter o tempo de corrida curto. Na faixa medida de Φ , o *p*-nitrofenol elui antes e o fenol é eluído em seguida. A extrapolação das retas indica que elas se cruzam em $\Phi = 0,61$. Então, para $\Phi < 0,61$, poderíamos prever que o fenol eluirá antes do *p*-nitrofenol.

Para simular um cromatograma para uma composição isocrática de solvente, como no caso de $\Phi = 0,6$ para CH_3CN 60% em volume + H_2O 40% em volume, para uma determinada coluna de CLAE, começamos com o tempo para que o solvente passe pela coluna (t_m) = 1,85 min e o número de pratos (N) = 7 000. Então, para um dado valor de força do solvente Φ , o fator de retenção, k , para cada componente, é calculado a partir da expressão

$$k = 10^{(\log k_w - S\Phi)} \quad (24-6)$$

O tempo de retenção, t_r , é determinado rearranjando a Equação 22-17 para a forma:

$$t_r = t_m(k + 1) \quad (24-7)$$

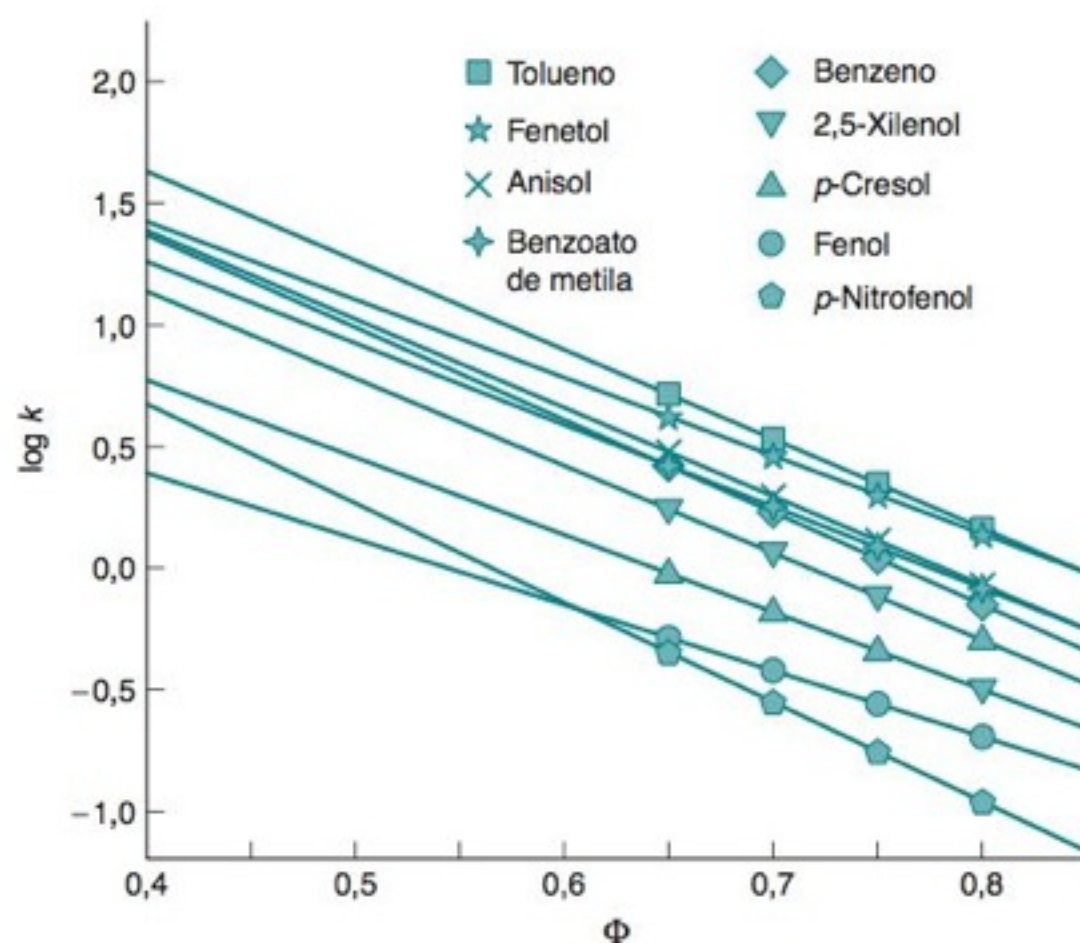


FIGURA 24-32 Modelo linear solvente-força. Gráfico de $\log k$ contra Φ para nove compostos orgânicos eluídos em uma coluna de C_{18} com metanol:água. [De R. A. Shalliker, S. Kayillo e G. R. Dennis, "Optimizing Chromatographic Separation: An Experiment Using an HPLC Simulator", *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 1265.]

Assumindo que os picos têm uma forma gaussiana, o desvio-padrão da banda na Figura 22-9 é encontrado através de um rearranjo da Equação 22-28a:

$$\sigma = t_r / \sqrt{N} \quad (24-8)$$

A planilha eletrônica na Figura 24-33 simula uma separação isocrática. As células em destaque necessitam de dados. O tempo na célula C7 fornece o intervalo entre os pontos calculados no cromatograma. As áreas relativas nas células E14:E22 são arbitrárias. Podemos fixar todas elas em 1 ou então tentar variá-las para chegar às alturas dos picos em um cromatograma experimental. Os parâmetros lineares de força do solvente, $\log k_w$ e S nas células C14:D22 provêm de medidas experimentais na Figura 24-32. A planilha calcula k nas células F14:F22 por meio da Equação 24-6. Ela calcula t_r nas células G14:G22 com a Equação 24-7 e o desvio-padrão de cada pico gaussiano por meio da Equação 24-8.

A forma de cada pico cromatográfico gaussiano é dada pela expressão

$$\text{Sinal do detector (y)} = \frac{\text{área relativa}}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(t-t_r)^2/2\sigma^2} \quad (24-9)$$

onde as áreas relativas são os números que especificamos nas células E14:E22, t é o tempo, t_r é o tempo de retenção nas células G14:G22 e σ é o desvio-padrão nas células H14:H22. O sinal do detector, começando na célula E30, é a soma dos nove termos obtidos com a Equação 24-9 – um termo para cada composto presente na mistura. Cada composto tem seu próprio σ , t_r e área relativa. A planilha calcula o sinal do detector para tempos a partir de $t = 0$ até após a eluição do último pico.

A Figura 24-34 mostra as simulações feitas com a planilha eletrônica. Em uma força de solvente $\Phi = 0,75$, todos os nove compostos eluem em 6 min, mas a resolução dos picos 5, 6 e 7 é ruim. Em $\Phi = 0,60$, os picos 1 e 2 se sobrepõem, e os picos 5 e 6 mudaram sua ordem de eluição. Em $\Phi = 0,56$, todos os picos são resolvidos e o último pico elui em 22 min.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Simulador de cromatograma – Picos gaussianos							
2	Dados para metanol:água com coluna C-18 da Waters – Shalliker et al., J. Chem. Ed. 2008, 85, 1265							
3								
4		constantes						
5		$t_m =$	1,85	min	(tempo para que a fase móvel percorra a coluna)			
6		$N =$	7000	pratos	(número de pratos para a coluna)			
7		tempo da etapa =	0,01	min	(tempo entre os pontos calculados)			
8		raiz quadrada (2π) =	2,50663					
9		$\Phi =$	0,56		(fração de solvente orgânico)			
10								
11						k	Tempo	(desvio-padrão
12	Composto				Área	Fator de	de retenção	da largura
13	Número	Nome	$\log k_w$	S	relativa	retenção	t_r (min)	do pico) (min)
14	1	p-nitrofenol	2,323	4,113	0,25	1,05	3,79	0,045
15	2	fenol	1,488	2,734	0,2	0,91	3,53	0,042
16	3	p-cresol	2,059	3,205	0,25	1,84	5,25	0,063
17	4	2,5-xilenol	2,591	3,619	0,4	3,67	8,63	0,103
18	5	benzeno	2,895	3,806	0,8	5,80	12,59	0,150
19	6	benzoato de metila	2,617	3,392	0,8	5,22	11,50	0,137
20	7	anisol	2,840	3,646	0,4	6,28	13,48	0,161
21	8	fenetol	2,734	3,258	0,4	8,12	16,87	0,202
22	9	toloueno	3,118	3,705	0,5	11,05	22,28	0,266

	C	D	E
27			y
28	tempo	tempo	sinal do
29	da etapa	(min)	detector
30	0	0	0
31	1	0,01	0
32	2	0,02	0

F14 = 10^(C14-D14*SC\$9)			
G14 = SC\$5*(F14+1)			
H14 = G14/SQRT(SC\$6)			
Sinal do detector:			
E30 = (\$E\$14/(\$H\$14*SC\$8)*EXP(-((D30-\$G\$14)^2)/(2*\$H\$14^2)))			
+ (\$E\$15/(\$H\$15*SC\$8)*EXP(-((D30-\$G\$15)^2)/(2*\$H\$15^2)))			
+ um termo análogo para cada um dos demais compostos			

FIGURA 24-33 Planilha eletrônica para a simulação de uma separação cromatográfica isocrática.

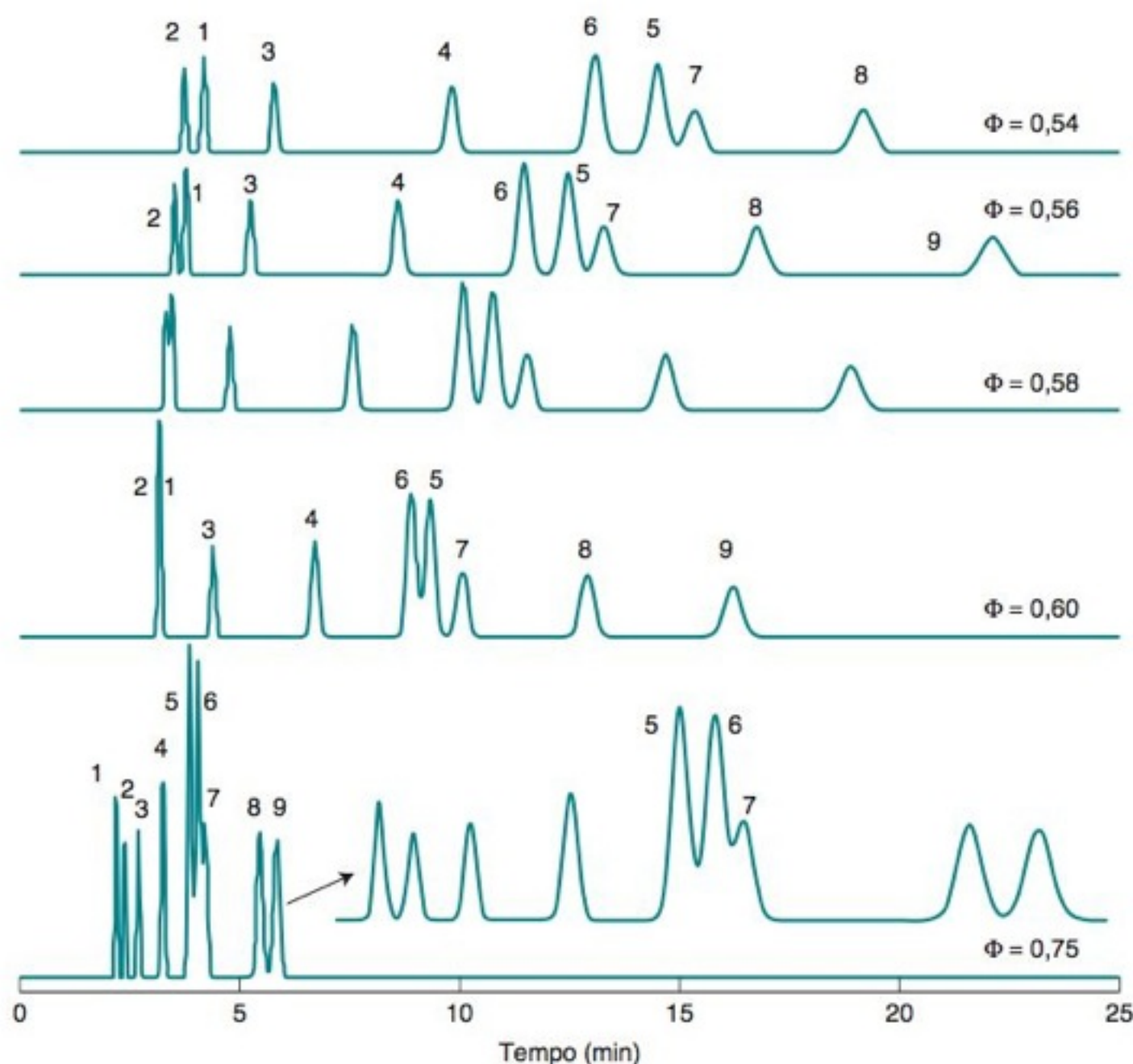


FIGURA 24-34 Cromatogramas simulados com o auxílio da planilha eletrônica da Figura 24-33. Os picos correspondem a: (1), *p*-nitrofenol; (2), fenol; (3), *p*-cresol; (4), 2,5-xilenol; (5), benzeno; (6), benzoato de metila; (7), anisol; (8), fenetol; (9), tolueno.

A composição do solvente $\Phi = 0,56$ (56% em volume de metanol/44% em volume de tampão aquoso) não é suficiente o bastante para tornar o método cromatográfico robusto. Uma separação *robusta* é aquela que mantém uma resolução adequada a despeito de *pequenas* mudanças nas condições, como Φ , pH e temperatura. A *resolução* entre picos próximos é 1,5 para os picos 1 e 2, 1,8 para os picos 6 e 5, e 1,3 para os picos 5 e 7. Para uma separação robusta, desejamos que a resolução mínima seja 2,0, mas esse valor nem sempre pode ser atingido. Na composição do solvente $\Phi = 0,54$, a resolução dos picos 2 e 3 e dos picos 6 e 5 é superior a 2,0, mas a resolução dos picos 5 e 7 foi reduzida a 1,2. O pico 9, que não aparece no cromatograma, tem um tempo de retenção de 26 min. A composição $\Phi = 0,56$ parece ser mais ou menos o que se pode fazer com a mistura metanol + água na coluna empregada. Para se atingir uma melhor resolução, podemos reduzir a vazão, usar partículas de tamanhos menores, aumentar o comprimento da coluna ou mudar a temperatura, o solvente ou a fase estacionária.

Com base em poucos experimentos para determinar S e $\log k_w$, podemos usar a planilha eletrônica para *estimar* que $\Phi = 0,56$ é a condição ótima a ser tentada no laboratório. A composição do solvente $\Phi = 0,56$ está fora da faixa medida na Figura 24-32. A única maneira de saber se as curvas da Figura 24-32 permanecem lineares até chegarem em $\Phi = 0,56$, é fazer o experimento. Com apenas um pouco mais de complexidade, o modelo linear solvente-força nos permite simular e otimizar separações com gradiente.³

Com as ferramentas apresentadas neste capítulo, podemos em geral encontrar um meio de separar os componentes de uma mistura caso ela não tenha um número não muito grande de compostos. Se a cromatografia de fase reversa falhar, a cromatografia de fase normal ou um dos métodos descritos no Capítulo 25 podem ser apropriados. O desenvolvimento de um método é em parte ciência, em parte arte e em parte sorte.

$$\text{Resolução} = \frac{\Delta t_r}{w_{\text{méd}}} \quad (\text{Equação 22-23})$$

Δt_r = diferença entre tempos de retenção

$w_{\text{méd}}$ = largura média na base do pico = 4σ

Termos Importantes

cromatografia de fase normal

cromatografia de fase reversa

cromatografia de interação hidrofílica

cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

derivatização

detector de índice de refração

detector de ultravioleta

detector eletroquímico

detector evaporativo por espalhamento de luz

detector por aerossol carregado

eluição com gradiente

eluição isocrática

fase estacionária

quimicamente ligada

fluido supercrítico

força eluente

partícula superficialmente porosa

partículas microporosas

pré-coluna

substância hidrofílica

volume de residência

volume morto

Resumo

Na cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), o solvente é bombeado a uma alta pressão através de uma coluna que contém partículas da fase estacionária com diâmetros de 1,5 a 5 μm . Quanto menor for o tamanho da partícula, mais eficiente será a coluna, porém maior será a resistência à vazão. Partículas de sílica microporosa com uma fase líquida ligada covalentemente, como os grupos octadecil ($-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$), são as mais comuns. A força eluente mede a capacidade de um determinado solvente de eluir solutos em uma coluna. Na cromatografia de fase normal, a fase estacionária é polar e usamos um solvente menos polar. A força eluente aumenta com o aumento da polaridade do solvente. A cromatografia de fase reversa é feita com uma fase estacionária apolar e um solvente polar. A força eluente aumenta com a diminuição da polaridade do solvente. A maioria das separações de compostos orgânicos pode ser feita em colunas de fase reversa. Os compostos polares podem ser separados por cromatografia de fase normal ou por cromatografia de interação hidrofílica. A cromatografia de fase normal ou a de carbono grafítico poroso é eficiente na separação de isômeros. Podemos usar fases quirais para separar isômeros ópticos. As técnicas para a separação de íons inorgânicos, polímeros e macromoléculas biológicas, estão descritas no Capítulo 25.

Se uma solução contendo um solvente orgânico e água for usada em cromatografia de fase reversa, a força eluente aumenta com o aumento da porcentagem de solvente orgânico. Se o solvente tiver uma composição fixa durante todo o tempo de eluição, o processo é chamado de eluição isocrática. Na eluição com gradiente, a força eluente aumenta durante a cromatografia com o aumento da porcentagem do solvente forte.

Uma pequena pré-coluna contendo a mesma fase estacionária da coluna analítica é colocada antes desta última de modo a evitar que ela seja contaminada por partículas ou por solutos que se adsorvem irreversivelmente. Uma bomba de alta qualidade fornece um fluxo homogêneo de solvente. A válvula de injeção permite a introdução rápida e precisa da amostra. A melhor instalação para a coluna é dentro de um forno, de modo a manter uma temperatura reprodutível. A eficiência da coluna aumenta em temperatura elevada, pois aumenta a velocidade

de transferência de massa entre as fases. A detecção por espectrometria de massa fornece informação qualitativa e quantitativa para cada substância eluída a partir da coluna. A detecção por ultravioleta é mais comum e pode fornecer informação qualitativa caso um conjunto de fotodiodos seja usado para registrar um espectro inteiro de cada analito eluído. A detecção por índice de refração tem resposta universal, porém não é muito sensível. A detecção evaporativa por espalhamento de luz dá respostas em função das massas de cada soluto não volátil. Os detectores eletroquímicos e de fluorescência são de grande sensibilidade, mas são seletivos. Na cromatografia de fluido supercrítico, os solutos não voláteis são separados por um processo cuja eficiência, velocidade e detectores se assemelham muito mais à cromatografia gasosa do que à cromatografia líquida.

As etapas no desenvolvimento de um método são: (1) determinar quais os objetivos da análise, (2) selecionar um método de preparação da amostra, (3) escolher um detector e (4) usar um procedimento sistemático para selecionarmos o solvente para a eluição isocrática ou com gradiente. A acetonitrila, o metanol e o tetraidrofurano aquosos são normalmente os solventes para as separações de fase reversa. Uma separação pode ser otimizada variando-se uma mistura de solventes ou utilizando-se um solvente e a temperatura como variáveis principais. Se uma resolução maior for necessária, a vazão pode ser diminuída e podemos utilizar uma coluna mais comprida com partículas de tamanho menor. Os critérios para uma separação bem-sucedida são $0,5 \leq k \leq 20$, resolução $\geq 2,0$, pressão operacional ≤ 15 MPa (para instrumentos convencionais) e fator de assimetria na faixa de 0,9 a 1,5. Na eluição com gradiente, a composição do solvente só começa a se modificar depois que todo o volume de residência tenha passado do ponto de mistura do solvente até o início da coluna. Um gradiente amplo é uma boa escolha inicial para determinarmos se usamos eluição isocrática ou eluição com gradiente. Os fatores de retenção medidos em algumas composições de solvente podem ser ajustados pelo modelo linear solvente-força, para que seja possível a otimização de uma separação com o auxílio de um computador.

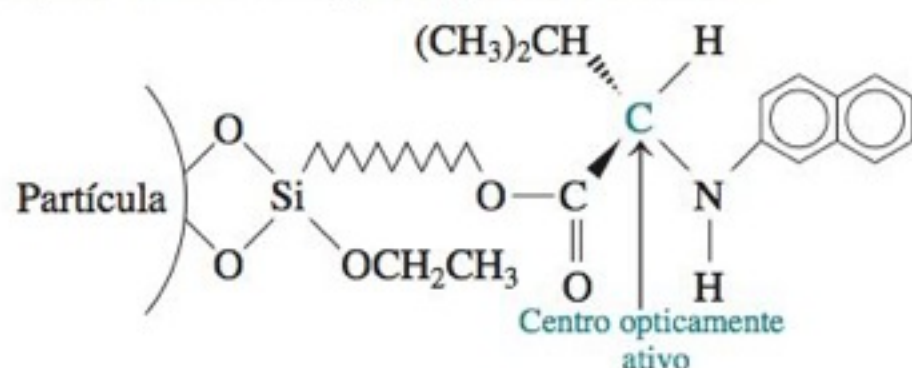
Exercícios

24-A. Uma mistura conhecida de compostos A e B produziu os seguintes resultados de CLAE:

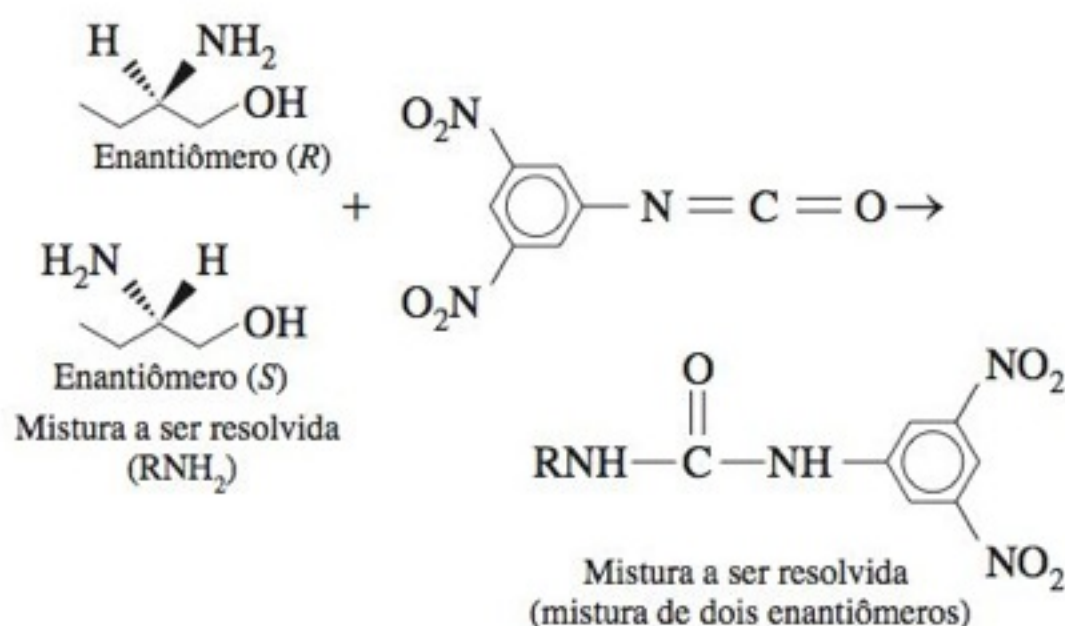
Composto	Concentração (mg/mL na mistura)	Área do pico (unidades arbitrárias)
A	1,03	10,86
B	1,16	4,37

Uma solução foi preparada através da mistura de 12,49 mg de B com 10,00 mL de uma amostra desconhecida, contendo apenas A, e diluindo a mistura formada a 25,00 mL. Foram observadas áreas de picos de 5,97 e 6,38 para A e B, respectivamente. Determine a concentração de A (mg/mL) na amostra desconhecida.

24-B. Uma fase estacionária quimicamente ligada usada para a separação de isômeros ópticos possui a estrutura



Para resolvermos os enantiômeros de aminas, álcoois ou tióis, os compostos são inicialmente derivatizados com um grupo nitroarômático, que aumenta suas interações com a fase quimicamente ligada e faz com que eles sejam observáveis com um detector espectrofotométrico.

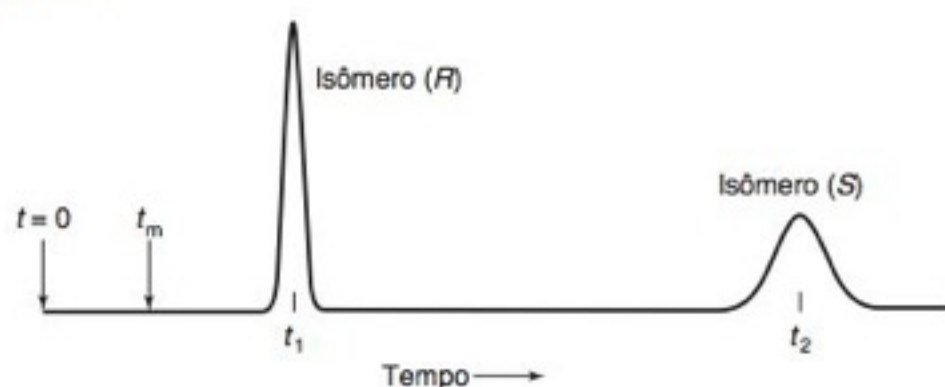


Quando a mistura é eluída com 2-propanol a 20% em volume de hexano, o enantiômero *R* é eluído antes do enantiômero *S*, com os seguintes parâmetros cromatográficos:

$$\text{Resolução} = \frac{\Delta t_r}{w_{\text{méd}}} = 7,7 \quad \text{Retenção relativa } (\alpha) = 4,53$$

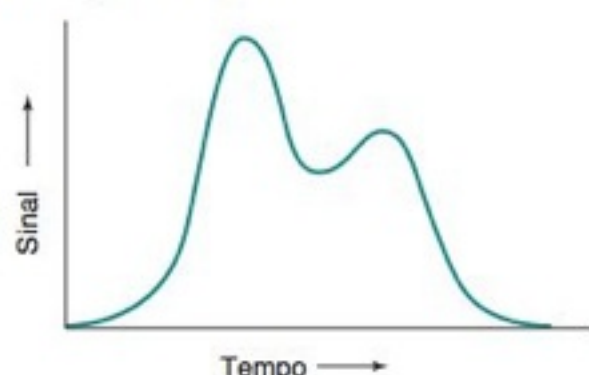
$$k \text{ para o isômero (R)} = 1,35 \quad t_m = 1,00 \text{ min}$$

em que $w_{\text{méd}}$ é a largura média dos dois picos gaussianos nas suas bases.



- (a) Determine t_1 , t_2 e $w_{\text{méd}}$ em unidades de minutos.
- (b) A largura de um pico a meia altura é $w_{1/2}$ (Figura 22-9). Se o número de pratos teóricos para cada pico é o mesmo, determine $w_{1/2}$ para cada pico.
- (c) A área de um pico gaussiano é $1,064 \times \text{altura do pico} \times w_{1/2}$. Admitindo que as áreas sobre as duas bandas devem ser iguais, determine as alturas relativas dos picos ($\text{altura}_R/\text{altura}_S$).

24-C. Dois picos emergem de uma coluna cromatográfica como esboçado na ilustração a seguir.



De acordo com a Equação 22-30, a resolução é dada por

$$\text{Resolução} = \frac{\sqrt{N}}{4} (\gamma - 1)$$

em que N é o número de pratos teóricos e γ é a retenção relativa não ajustada (Equação 22-16).

(a) Se você muda o solvente ou a fase estacionária, mudará o fator de separação. Esboce o cromatograma se γ aumenta, mas N permanece constante.

(b) Se você aumenta o comprimento da coluna ou diminui a vazão ou o tamanho da partícula, pode aumentar o número de pratos. Esboce o cromatograma se N aumenta mas γ permanece constante.

24-D. Após a descoberta, em 2008, da presença de melamina e de ácido cianúrico, compostos venenosos, em amostras de leite na China (Boxe 10-3), houve uma intensa atividade no sentido de desenvolver métodos analíticos para determinar essas substâncias. Um método analítico para leite envolve o tratamento de um volume de leite com nove volumes de $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ (20:80 v/v) para a precipitação das proteínas. A mistura é centrifugada por 5 min para remover o precipitado. O líquido sobrenadante é filtrado através de um filtro de $0,5 \mu\text{m}$, e injetado em uma coluna de um cromatógrafo de interação hidrofílica (fase estacionária: TSKgel Amide-80). Os produtos são identificados via espectrometria de massa por monitoramento seletivo de reações (Seção 21-4). A melamina é determinada no modo íon positivo por meio da transição m/z $127 \rightarrow 85$. O ácido cianúrico é determinado no modo íon negativo por meio da transição m/z $128 \rightarrow 42$.

(a) Escreva as fórmulas para os quatro íons e proponha estruturas para todos eles.

(b) Apesar de o leite corresponder a uma mistura complexa, apenas um único pico definido é observado para a melamina e para o ácido cianúrico intencionalmente adicionados ao leite. Explique por quê.

24-E. (a) Faça um gráfico mostrando o tempo de retenção de cada pico na Figura 24-25, nos cromatogramas A, D e B, em função da posição ao longo da linha AB. Faça a previsão dos tempos de retenção para as composições dos solventes a meio caminho entre A e D e a meio caminho entre D e B. Esboce um diagrama de barras (representando cada pico como uma linha vertical) para os dois cromatogramas previstos.

(b) Quais seriam as composições do solvente a meio caminho entre A e D e a meio caminho entre D e B?

Problemas

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

24-1. (a) Por que a força eluente aumenta quando o solvente se torna menos polar na cromatografia de fase reversa, enquanto a força eluente aumenta quando o solvente se torna mais polar na cromatografia de fase normal?

(b) Qual é o tipo de gradiente usado na cromatografia de fluido supercrítico?

24-2. Por que as forças eluentes relativas dos solventes dependem pouco da natureza do soluto na cromatografia de adsorção?

24-3. Na cromatografia de interação hidrofílica (CIH), por que a força eluente aumenta com a *elevação* da fração (volumétrica) de água no solvente?

24-4. (a) Por que é necessária alta pressão na CLAE?

(b) O que é uma fase quimicamente ligada na cromatografia líquida?

24-5. (a) Use a Equação 24-1 para estimar o comprimento da coluna necessário para alcançar $1,0 \times 10^4$ pratos se o tamanho

das partículas da fase estacionária for $10,0 \mu\text{m}$, $5,0 \mu\text{m}$, $3,0 \mu\text{m}$ e $1,5 \mu\text{m}$.

(b) Por que as partículas menores propiciam uma melhor resolução?

24-6. Se uma coluna de 15 cm de comprimento tem uma altura do prato de $5,0 \mu\text{m}$, qual será a meia largura (em segundos) de um pico eluído em 10,0 min? Se a altura do prato = $25 \mu\text{m}$, qual será a $w_{1/2}$?

24-7. Por que as fases estacionárias de sílica geralmente estão limitadas a operar na faixa de pH entre 2 e 8? Por que a sílica na Figura 24-8 tem a estabilidade aumentada em pH baixo?

24-8. Como aditivos tais como a trietilamina reduzem a formação de cauda de certos solutos?

24-9. Os picos da CLAE geralmente não têm um fator de assimetria A/B , como na Figura 22-14, fora da faixa entre 0,9 e 1,5.

(a) Esboce a forma de um pico com uma assimetria de 1,8.

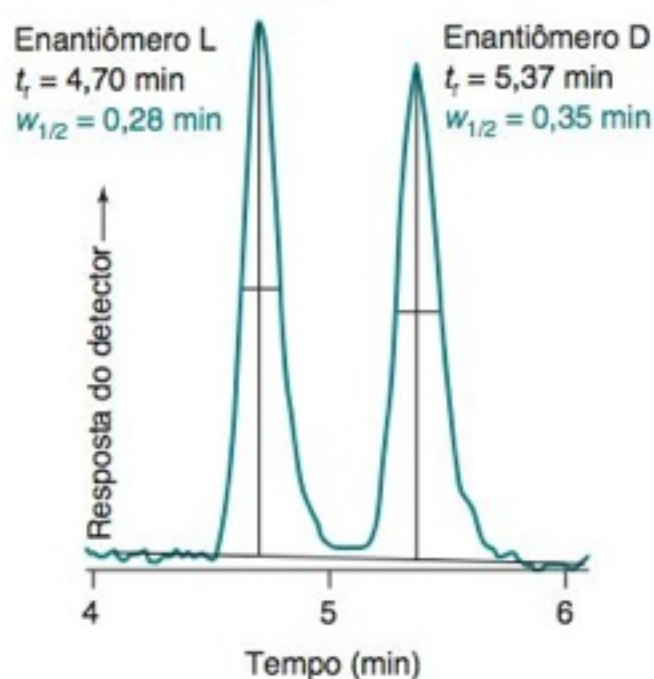
(b) O que você pode fazer para corrigir a assimetria?

24-10. (a) Esboce um gráfico da equação de van Deemter (altura do prato *versus* vazão). Como seria a curva se o termo correspondente aos caminhos múltiplos fosse igual a 0? E se o termo de difusão longitudinal fosse 0? E se o termo do tempo de equilíbrio finito fosse 0?

(b) Explique por que a curva de van Deemter para partículas de 1,8 μm , na Figura 24-3, quase não varia em vazões elevadas. O que você pode dizer a respeito de cada um dos termos na equação de van Deemter para as partículas com 1,8 μm ?

(c) Explique por que as partículas superficialmente porosas de 2,7 μm permitem separações similares às aquelas obtidas com partículas totalmente porosas de 1,8 μm , mas as partículas superficialmente porosas exigem uma pressão menor.

24-11. A figura a seguir mostra a separação de dois enantiômeros em uma fase estacionária quiral.



Separação de enantiômeros da Ritalina por CLAE com uma fase estacionária quiral. [De R. Bakthiar, L. Ramos e F. L. S. Tse, "Quantification of Methylphenidate in Plasma Using Chiral Liquid-Chromatography/Tandem Mass Spectrometry: Application to Toxicokinetic Studies", *Anal. Chim. Acta* **2002**, 469, 261.]

(a) Para t_r e $w_{1/2}$, determine N para cada pico.

(b) Para t_r e $w_{1/2}$, determine a resolução.

(c) Utilize a Equação 22-30 com o N médio para determinar a resolução.

24-12. (a) De acordo com a Equação 24-2, se todas as condições são mantidas constantes, exceto o tamanho de partícula, que é reduzido de 3 μm para 0,7 μm , qual o fator que a pressão deve ser aumentada para manter constante a velocidade linear?

(b) Se todas as condições são constantes, exceto a pressão, qual o fator que a velocidade linear será aumentada se a pressão na coluna é aumentada por um fator de 10?

(c) Se utilizarmos partículas de 0,7 μm em uma coluna com 50 μm de diâmetro \times 9 cm de comprimento, o aumento da pressão de 70 Mpa para 700 Mpa diminui, aproximadamente, o tempo de análise por um fator de 10, enquanto aumenta o número de pratos teóricos de 12 000 para 45 000.³⁸ Explique por que pequenas partículas permitem uma vazão 10 vezes mais rápida sem perda de eficiência, ou, como neste caso, com aumento de eficiência.

24-13. Usando a Figura 24-15, sugira qual tipo de cromatografia líquida você usaria para separar os compostos em cada uma das seguintes categorias:

(a) Massa molecular < 2 000, solúvel em octano

(b) Massa molecular < 2 000, solúvel em dioxano

(c) Massa molecular < 2 000, iônico

(d) Massa molecular > 2 000, solúvel em água, não iônico, tamanho de 50 nm

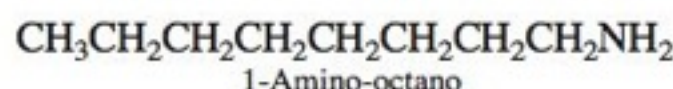
(e) Massa molecular > 2 000, solúvel em água, iônico

(f) Massa molecular > 2 000, solúvel em tetraidrofurano, tamanho de 50 nm

24-14. As partículas de sílica microporosa, com uma massa específica de 2,2 g/mL e um diâmetro de 10 μm , têm uma área superficial de 300 m²/g. Calcule a área superficial da sílica esférica se ela fosse simplesmente uma partícula sólida. O que este cálculo diz para você sobre a forma ou a porosidade das partículas?

24-15. (a) Compostos aromáticos apolares foram separados por CLAE em uma fase quimicamente ligada de octadecil (C₁₈). O eluente foi metanol a 65% v/v em água. Como seriam afetados os tempos de retenção se fosse usado como solvente metanol a 90%?

(b) Passaram através da mesma coluna descrita no item **(a)** o ácido octanoico e o 1-amino-octano, usando-se um eluente com metanol 20%/tampão (pH 3,0) 80%. Estabeleça qual o composto que se espera que seja eluído primeiro e por quê.



24-16. Considere o cromatograma dos benzenos deuterados no Boxe 24-1.

(a) A tioureia não retida na coluna eluiu em 41,7 min. Encontre a velocidade linear, u_x (mm/s).

(b) Determine o fator de retenção (k) para o C₆D₆.

(c) Determine o número de pratos (N) e a altura do prato para o C₆D₆.

(d) Admitindo que as larguras dos picos para os compostos C₆H₅D e C₆H₆ sejam as mesmas para o C₆D₆, determine a resolução do C₆H₅D e do C₆H₆.

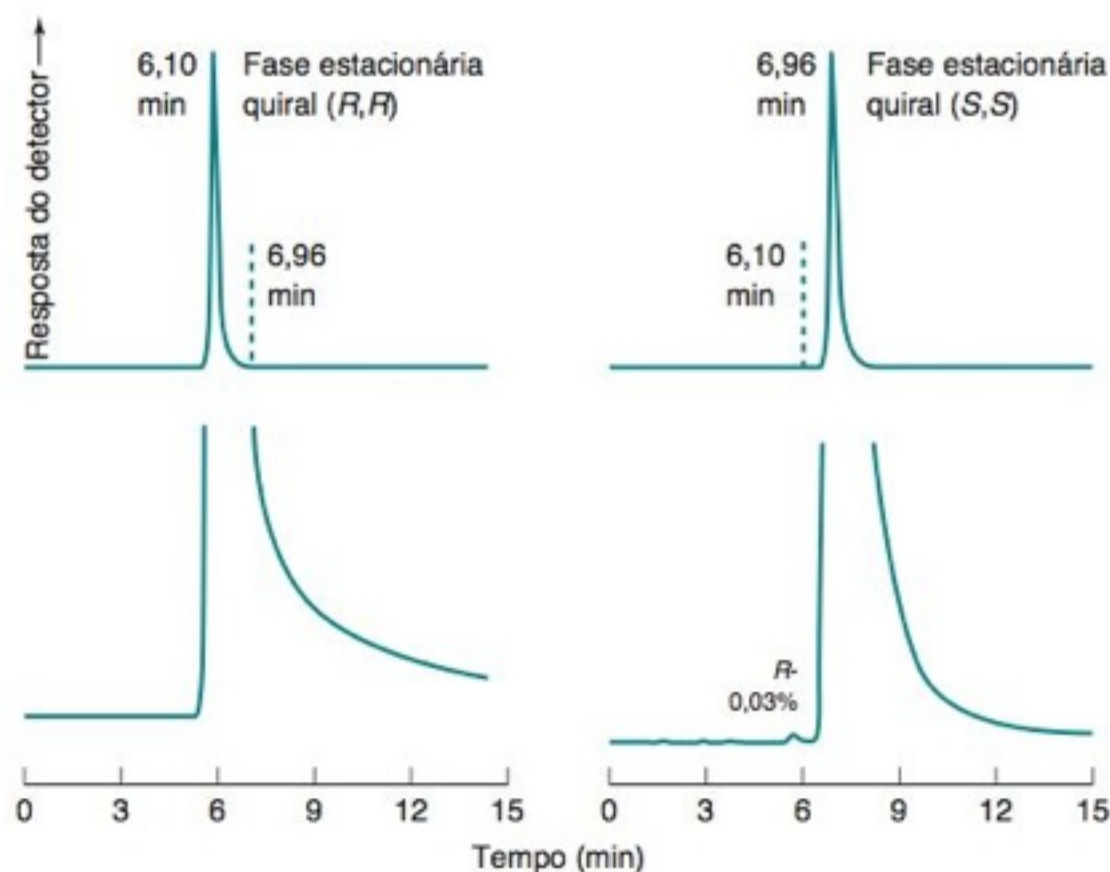
(e) Os tempos de retenção para o C₆H₅D e o C₆H₆ são 193,3 e 194,3 min, respectivamente. Determine a retenção relativa (α) e a retenção relativa não ajustada (γ) entre o C₆H₅D e o C₆H₆.

(f) Se apenas aumentássemos o comprimento da coluna para aumentar o valor de N , qual o valor de N e qual o comprimento da coluna necessários para se obter uma resolução de 1 000?

(g) Como podemos melhorar a resolução sem aumentar o comprimento da coluna e sem trocar a fase estacionária?

(h) Quando o solvente foi mudado de CH₃CN/H₂O (30:70 v/v) para CH₃CN/CH₃OH/H₂O (10:5:85 v/v), a retenção relativa não ajustada mudou de $\gamma = 1,005_2$ para 1,008₃. Se o número de pratos não foi modificado, qual será a nova resolução?

24-17. O medicamento antitumoral gimatecano está disponível praticamente na forma do enantiômero (*S*) puro. Não estão disponíveis o enantiômero (*R*) e a mistura *racêmica* (em quantidades iguais) dos dois enantiômeros. Para a determinação de pequenas quantidades do enantiômero (*R*) presentes no (*S*)-gimatecano praticamente puro, uma preparação foi submetida a uma cromatografia de fase normal na presença de fases estacionárias quirais comerciais denominadas (*S,S*)- e (*R,R*)-DACH-DNB. A cromatografia na fase estacionária (*R,R*) produziu um pico ligeiramente assimétrico em $t_r = 6,10$ min, com um fator de retenção $k = 1,22$. A cromatografia na fase estacionária (*S,S*) produziu um pico ligeiramente assimétrico $t_r = 6,96$ min, com um fator de retenção $k = 1,50$. Nesta última corrida, observou-se um pico pequeno em 6,10 min com área correspondente a 0,03% da área do pico principal.



Cromatografia do gimatecano em cada um dos enantiômeros de uma fase estacionária quiral. [De E. Badaloni, W. Cabri, A. Ciogli, R. Deias, F. Gasparrini, F. Giorgi, A. Vigevari and C. Villani, "Combination of HPLC 'Inverted Chirality Columns Approach' e MS/MS Detection for Extreme Enantiomeric Excess Determination Even in Absence of Reference Samples", *Anal. Chem.* **2007**, 79, 6013.]

(a) Explique o perfil dos cromatogramas na parte superior da figura. As linhas tracejadas são os marcadores de posição, e não parte integrante do cromatograma. Como seria o aspecto do cromatograma do (*R*)-gimatecano puro nessas mesmas duas fases estacionárias?

(b) Explique o perfil dos dois cromatogramas na parte inferior da figura e por que se pode concluir que há 0,03% do enantiômero (*R*). Por que o enantiômero (*R*) não é observado na corrida com a fase estacionária (*R,R*)?

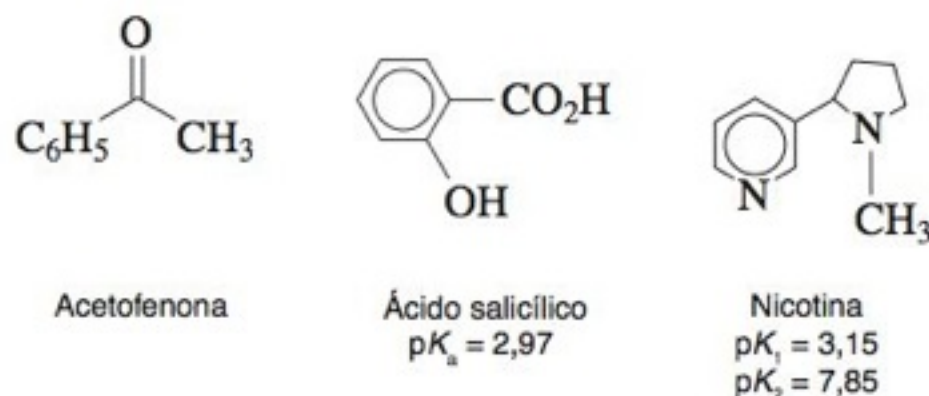
(c) Determine a retenção relativa ajustada (α) e a retenção relativa não ajustada (γ) para os dois enantiômeros na fase estacionária (*S,S*).

(d) A coluna tem $N = 6\,800$ pratos. Qual seria a resolução entre os dois picos iguais de uma mistura racêmica (em quantidades iguais) do (*R*)- e do (*S*)-gimatecano? Se os picos fossem bem simétricos, essa resolução forneceria uma separação em nível de "linha de base" na qual o sinal retorna à linha de base antes do surgimento do pico seguinte?

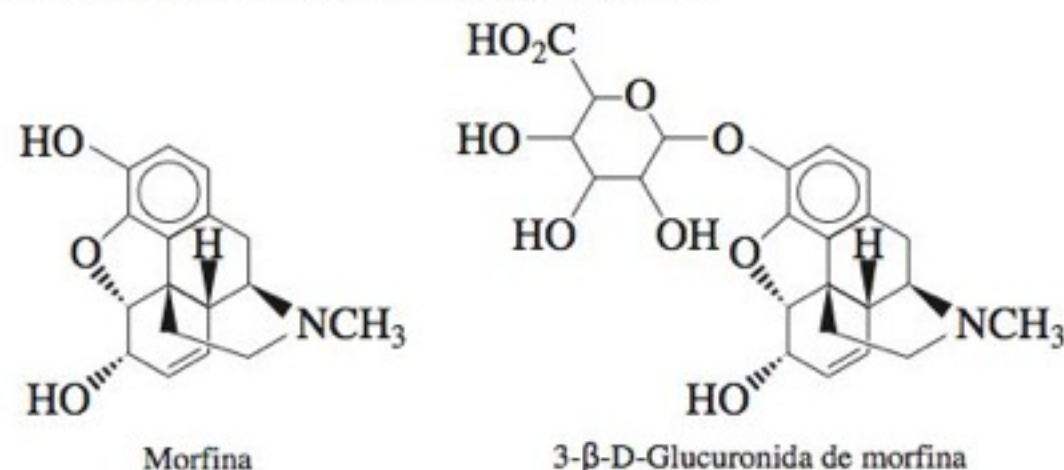
24-18. Suponha que uma coluna de CLAE dê origem a picos gaussianos. O detector mede a absorvância em 254 nm. Uma amostra contendo o mesmo número de moles de A e B foi injetada para a coluna. O composto A ($\epsilon_{254} = 2,26 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) tem um pico com uma altura $h = 128 \text{ mm}$ e uma meia largura $w_{1/2} = 10,1 \text{ mm}$. O composto B ($\epsilon_{254} = 1,68 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) tem $w_{1/2} = 7,6 \text{ mm}$. Qual é a altura do pico B em milímetros?

24-19. Na tabela a seguir, vemos os valores do fator de capacidade de três solutos separados em uma fase estacionária apolar C_8 . O eluente foi uma mistura 70:30 (v/v) de tampão citrato 50 mM (com o pH ajustado por NH_3) e metanol. Represente a espécie dominante de cada um dos compostos em cada valor de pH encontrado na tabela, explicando o comportamento dos fatores de capacidade.

Analito	Fator de retenção		
	pH 3	pH 5	pH 7
Acetofenona	4,21	4,28	4,37
Ácido salicílico	2,97	0,65	0,62
Nicotina	0,00	0,13	3,11



24-20. A morfina e a 3- β -D-glucuronida de morfina foram separadas em duas diferentes colunas de 4,6 mm de diâmetro \times 50 mm de comprimento, com partículas de 3 μm .³⁹ A coluna A era de sílica C_{18} com uma vazão de 1,4 mL/min e a coluna B era de sílica nua com uma vazão de 2,0 mL/min.



(a) Estime o volume, V_m , e o tempo, t_m , nos quais o soluto não retido emergirá de cada coluna. Os tempos observados são 0,65 min para a coluna A e 0,50 min para a coluna B.

(b) A coluna A foi eluída com uma mistura de acetonitrila 2% (v/v) com água contendo formiato de amônio 10 mM em pH 3. A 3- β -D-glucuronida de morfina emerge em 1,5 min e a morfina em 2,8 min. Explique a ordem de eluição.

(c) A coluna B foi eluída com um gradiente de 5,0 min, começando em 90% de acetonitrila em água e terminando com 50% (v/v) de acetonitrila em água. Ambos solventes contêm formiato de amônio 10 mM, em pH 3. A morfina emerge em 1,3 min e a β -D-glucuronida de morfina emerge em 2,7 min. Explique a ordem de eluição. Por que o gradiente é direcionado para a diminuição da fração em volume da acetonitrila?

(d) Determine o fator de retenção k para cada soluto na coluna A, usando $t_m = 0,65 \text{ min}$.

(e) A partir da Equação 24-10 no Boxe 24-4, estime K^* , admitindo que $S = 4$ e $t_m = 0,50 \text{ min}$.

24-21. A velocidade de geração do calor no interior de uma coluna cromatográfica a partir do atrito causado pelo fluido que passa por ela é a potência (watts, $W = \text{J/s}$) expressa pelo produto vazão volumétrica (m^3/s) \times queda de pressão (pascals, $\text{Pa} = \text{kg}/[\text{m} \cdot \text{s}^2]$).

(a) Explique a analogia entre o calor gerado em uma coluna cromatográfica e o calor gerado em um circuito elétrico (energia = corrente \times potencial).

(b) Qual a velocidade de geração de calor (watts = J/s) para uma vazão de 1 mL/min com uma diferença de pressão de 3 500 bar entre a entrada e a saída da coluna? Você deve converter mL/min em m^3/s . E 1 bar = 10^5 Pa .

24-22. *Cromatografia-espectrometria de massa.* O metabolismo da cocaína em ratos pode ser estudado injetando a droga e periodicamente retirando sangue para determinar o nível dos metabólitos por CLAE/espectrometria de massa. Para a análise quantitativa, padrões internos marcados isotopicamente são misturados à amostra de sangue. O sangue foi analisado por cro-

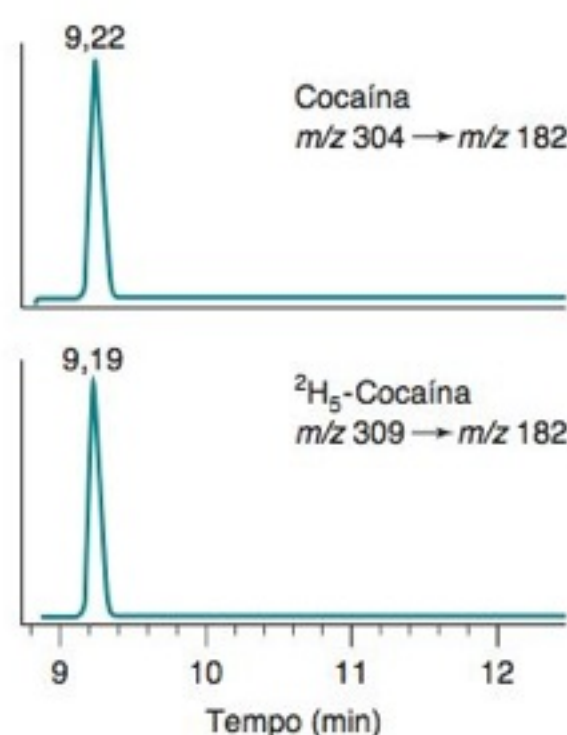
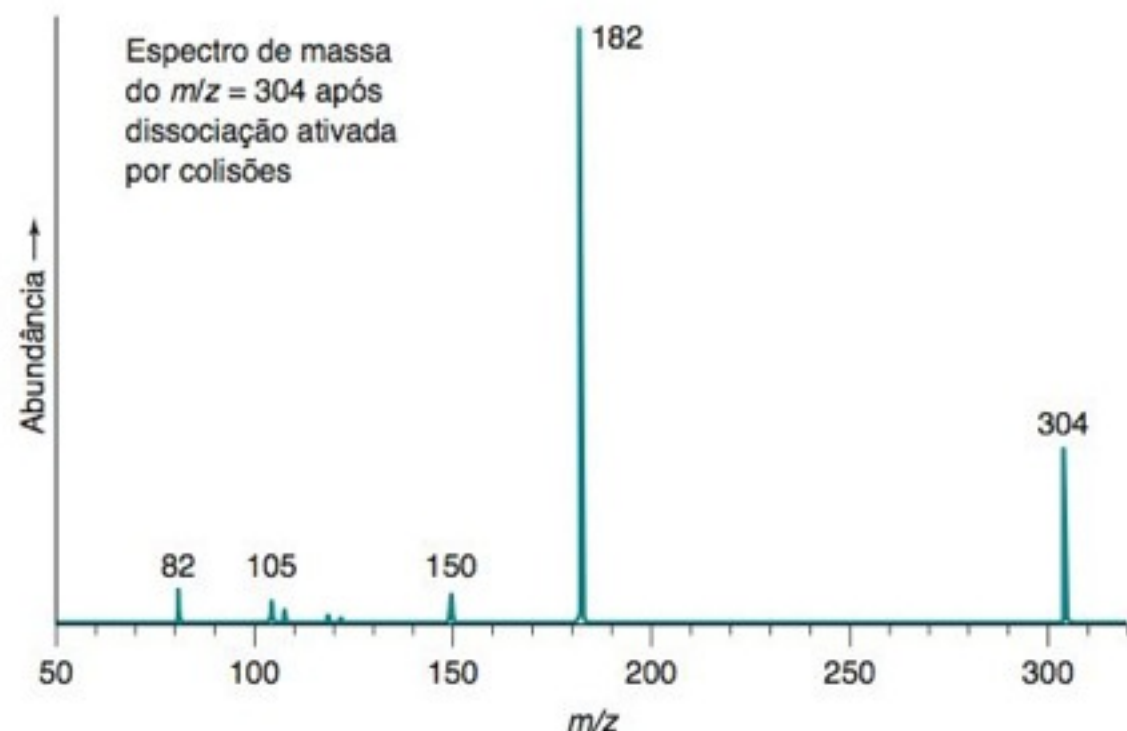
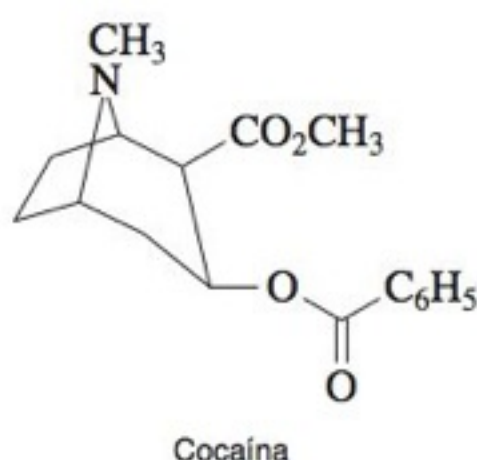


Figura para o Problema 24-22

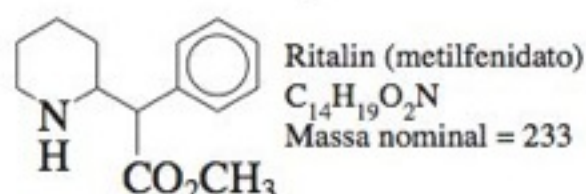
Esquerda: Espectro de massa dos produtos da dissociação ativada por colisões provenientes do íon positivo $m/z = 304$, a partir do espectro de massa de ionização química à pressão atmosférica da cocaína. Direita: Cromatogramas obtidos por monitoramento seletivo de reações. [De G. Singh, V. Arora, P. T. Fenn, B. Mets e I. A. Blair, "Isotope Dilution Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Assay for Trace Analysis of Cocaine and Its Metabolites in Plasma", *Anal. Chem.* **1999**, 71, 2021.]

matografia de fase reversa usando-se um eluente ácido e como detector um espectrômetro de massa por ionização química à pressão atmosférica. O espectro de massa dos produtos de dissociação ativada por colisões provenientes do íon positivo $m/z = 304$ é mostrado na figura a seguir. O monitoramento seletivo de reações ($m/z = 304$ a partir do filtro de massas Q1 e $m/z = 182$ a partir de Q3 na Figura 21-26) produziu um único pico cromatográfico para a cocaína em 9,22 min. O padrão interno $^2\text{H}_5$ -cocaína deu um único pico em 9,19 min para $m/z = 309$ (Q1) $\rightarrow m/z = 182$ (Q3).

- Represente a estrutura do íon em $m/z = 304$.
- Sugira uma estrutura para o íon em $m/z = 182$.
- Os picos intensos em $m/z = 182$ e em $m/z = 304$ não se encontram acompanhados de picos isotópicos de ^{13}C em $m/z = 183$ e $m/z = 305$? Explique por quê.
- O plasma de rato é extremamente complexo. Por que o cromatograma mostra apenas um único pico sem interferências?
- Dado que a $^2\text{H}_5$ -cocaína tem apenas dois picos principais em seu espectro de massa, localizados em $m/z = 309$ e em $m/z = 182$, quais átomos são marcados com deutério?
- Explique como você usaria a $^2\text{H}_5$ -cocaína para determinar a cocaína no sangue?



24-23. Cromatografia-espectrometria de massa. O Problema 24-11 mostra a separação de enantiômeros do medicamento Ritalin em uma fase estacionária quiral.



- A detecção se dá através de ionização química em pressão atmosférica, com monitoramento de reação selecionada para a transição $m/z = 234 \rightarrow m/z = 84$. Explique como esta detecção funciona e proponha as estruturas para $m/z = 234$ e $m/z = 84$.
- Para a análise quantitativa, foi adicionado o padrão interno $^2\text{H}_5$ -Ritalin com um grupo metila deuterado. Os enantiômeros

deuterados têm os mesmos tempos de retenção que seus enantiômeros não marcados. Qual monitoramento de transição de reação selecionado deve ser utilizado para produzir um cromatograma do padrão interno no qual o Ritalin não marcada será invisível?

Desenvolvimento de Métodos

- Explique como medimos os valores de k e da resolução.
- Apresente três métodos diferentes para medirmos t_m na cromatografia de fase reversa.

(c) Estime t_m para uma coluna de $0,46 \times 15$ cm contendo partículas de $5 \mu\text{m}$ e operando a uma vazão de $1,5 \text{ mL/min}$. Estime t_m se o tamanho da partícula fosse de $3,5 \mu\text{m}$.

24-25. Qual é a diferença entre volume morto e volume de residência? Como cada um desses volumes afeta um cromatograma?

24-26. O que significa para um procedimento de separação ser "robusto" e por que essa condição é desejável?

24-27. Quais são os critérios para uma separação cromatográfica isocrática adequada?

24-28. Explique como usar uma eluição com gradiente como a primeira corrida cromatográfica no desenvolvimento de um método para decidir se a eluição isocrática ou a eluição com gradiente será a mais apropriada.

24-29. Quais são as etapas gerais no desenvolvimento de uma separação isocrática para a cromatografia de fase reversa usando um solvente orgânico?

24-30. Quais são as etapas gerais no desenvolvimento de uma separação isocrática para a cromatografia de fase reversa usando dois solventes orgânicos?

24-31. Quais são as etapas gerais no desenvolvimento de uma separação isocrática para a cromatografia de fase reversa usando um solvente orgânico e a temperatura como variáveis?

24-32. A "regra de três" estabelece que o fator de retenção para um determinado soluto diminui *aproximadamente* três vezes quando a fase orgânica aumenta 10%. Na Figura 24-12, $t_m = 2,7$ min. Determine o valor de k para o pico 5 em B a 50%. Faça uma previsão do valor do tempo de retenção do pico 5 em B a 40% e compare os tempos de retenção observados e os tempos que foram previstos.

24-33. (a) Faça um gráfico mostrando os tempos de retenção dos picos 6, 7 e 8 na Figura 24-12 em função da porcentagem de acetonitrila (%B) no eluente. Faça a previsão do tempo de retenção do pico 8 em 45% de B.

(b) Modelo linear solvente-força: Na Figura 24-12, $t_m = 2,7$ min. Calcule os valores de k para os picos 6, 7 e 8 como função da porcentagem de B (%B). Prepare um gráfico de $\log k$ contra Φ , onde $\Phi = \%B/100$. Encontre a equação de uma linha reta através de uma faixa linear adequada para o pico 8. O coeficiente angular é $-S$ e o coeficiente linear é $\log k$. A partir da reta, faça a previsão do valor de t_r para o pico 8 em 45% de B e compare sua resposta com a parte (a).

24-34. (a) Faça um gráfico mostrando o tempo de retenção de cada pico na Figura 24-25 nos cromatogramas B, F e C em função da posição ao longo da linha BC. Faça a previsão dos tempos de retenção para as composições do solvente a meio caminho entre B e F e a meio caminho entre F e C. Esboce um diagrama de barras (representando cada pico como uma linha vertical) de cada um dos dois cromatogramas previstos.

(b) Quais seriam as composições do solvente a meio caminho entre B e F e a meio caminho entre F e C?

24-35. Suponha que na Figura 24-25 as concentrações ótimas dos solventes nos pontos A, B e C são acetonitrila 50%, metanol 60% e tetraidrofurano 40%, respectivamente. Quais seriam as composições dos solventes nos pontos D, E, F e G?

24-36. Um procedimento para a separação em fase reversa de uma determinada mistura reacional necessita da eluição isocrática com metanol 48%/água 52%. Se você quer mudar o procedimento para usar acetonitrila/água, qual é uma boa porcentagem inicial de acetonitrila a ser tentada?

24-37. (a) Quando você tenta separar uma mistura desconhecida por cromatografia de fase reversa com acetonitrila 50%/água 50%, os picos encontram-se muito próximos e são eluídos na faixa de $k = 2-6$. Você deve usar, na próxima corrida cromatográfica, uma concentração de acetonitrila maior ou menor?

(b) Quando você tenta separar uma mistura desconhecida por cromatografia de fase normal com hexano puro 50%/éter metil *t*-butilico 50%, os picos estão muito próximos e são eluídos na

faixa de $k = 2-6$. Você deve usar na próxima corrida cromatográfica uma concentração maior ou menor de hexano?

24-38. Uma mistura de 14 compostos foi submetida a uma separação com gradiente de fase reversa, indo de 5 a 100% de acetonitrila em um tempo de aplicação do gradiente de 60 min. A amostra foi injetada em $t =$ tempo de residência. Todos os picos foram eluídos entre 22 e 41 min.

(a) A mistura é mais bem eluída por eluição isocrática ou por eluição com gradiente?


(b) Se a próxima corrida cromatográfica for com gradiente, selecione a porcentagem inicial e a final de acetonitrila e qual o tempo de gradiente.

24-39. (a) Liste as maneiras em que a resolução entre dois picos muito próximos pode ser mudada.

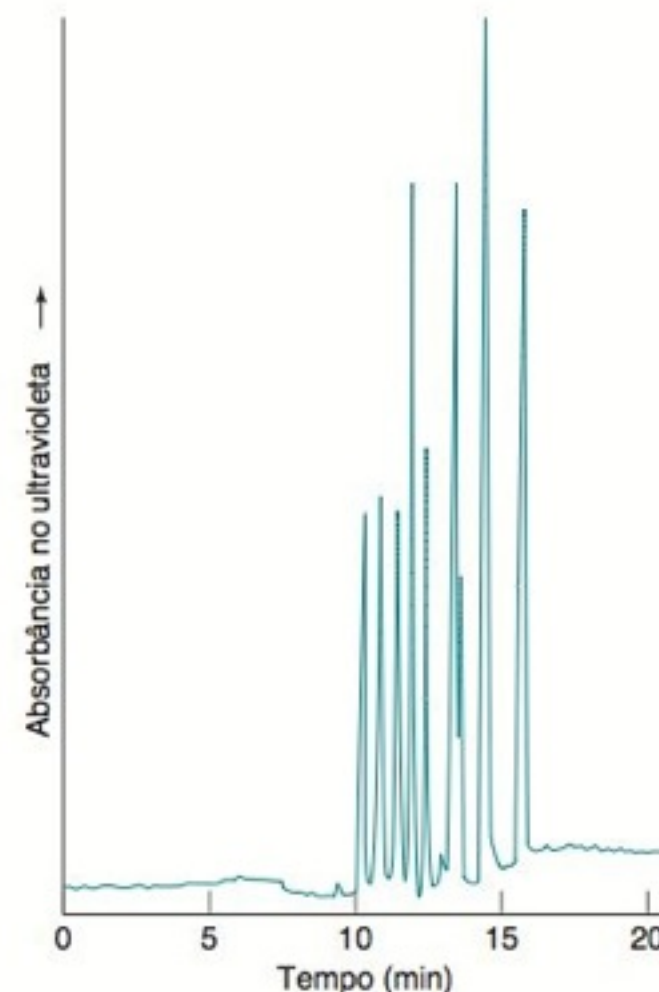
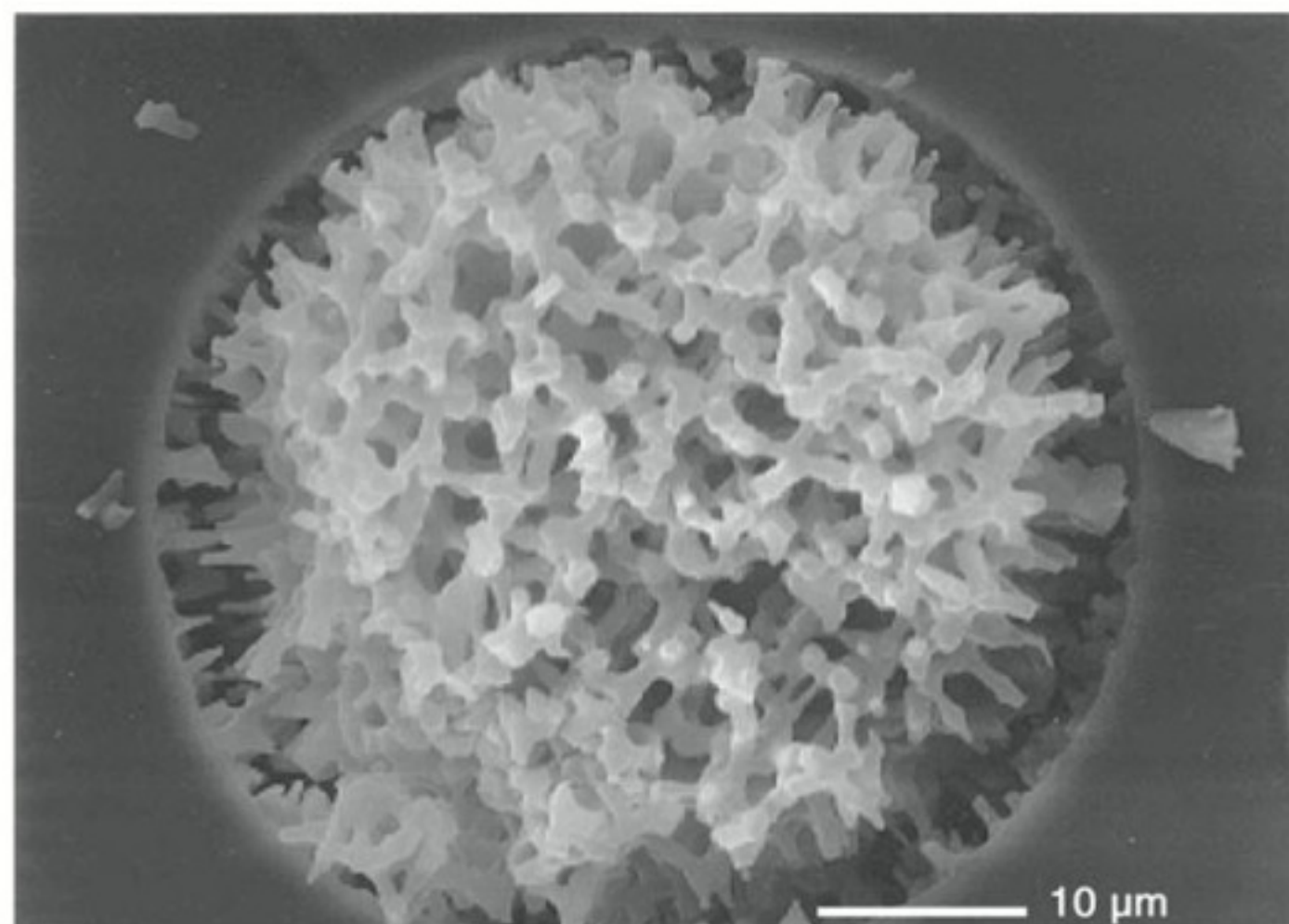
(b) Após a otimização de uma eluição isocrática com vários solventes, a resolução de dois picos é 1,2. Como podemos aumentar a resolução sem mudar solventes ou o tipo de fase estacionária?

24-40. (a) Desejamos utilizar um amplo gradiente, de 5% (v/v) a 95% (v/v) de B, para a primeira separação de uma mistura de moléculas pequenas, de modo a decidir entre usar uma eluição isocrática ou com gradiente. Qual deve ser o tempo de gradiente, t_G , para uma coluna de $0,46 \times 15$ cm contendo partículas de 3 μ m, em uma vazão de 1,0 mL/min?

(b) Otimizamos uma separação com gradiente variando entre 20% (v/v) e 34% (v/v) de B, em 11,5 min, a uma vazão de 1,0 mL/min. Determine k^* para essa separação otimizada. Para aumentar a escala da separação para uma coluna de $1,0 \times 15$ cm, quais devem ser o tempo de gradiente e a vazão? Se a carga de amostra na coluna pequena foi de 1 mg, qual carga de amostra pode ser aplicada na coluna grande? Verifique que k^* não se altera.

24-41.  Simulação de uma separação com uma planilha eletrônica. Use a planilha eletrônica na Figura 24-33 para simular os cromatogramas da Figura 24-34 para $\Phi = 0,75$ e $\Phi = 0,56$.

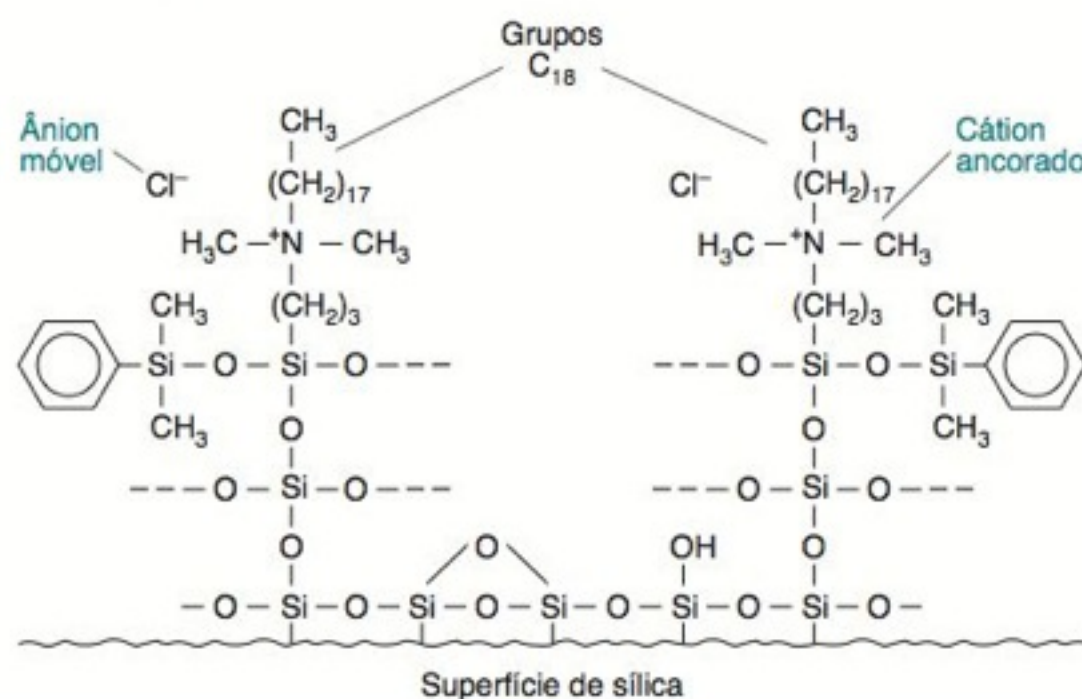
ELETOCROMATOGRAFIA CAPILAR



O interior de uma coluna de eletrocromatografia de estrutura monolítica contém filamentos ("dedos") de silicato revestidos com fase estacionária. Os compostos aromáticos foram separados com um número médio de 80 000 pratos teóricos em uma coluna de 50 cm de comprimento com um potencial elétrico de 15 kV. [De J. D. Hayes e A. Malik, "Sol-Gel Monolithic Columns with Reversed Electroosmotic Flow for Capillary Electrochromatography", *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4090. A foto é uma cortesia de A. Malik, University of South Florida.]

A *eletrocromatografia*¹ utiliza um campo elétrico, em vez de pressão, para deslocar a fase móvel através de uma coluna capilar, propiciando um fluxo segmentar uniforme (Prancha 30 do Encarte em Cores). O capilar da fotografia possui uma estrutura de sílica monolítica, semelhante àquela no Boxe 24-1. Estruturas químicas, como a que é mostrada na figura a seguir, são obtidas pela polimerização, diretamente dentro do capilar, de precursores solúveis. A superfície do silicato é recoberta com grupos amônio quaternário carregados positivamente, ligados covalentemente. Ânions móveis em solução garantem o balanço de carga. A aplicação de um campo elétrico forte desloca os ânions na direção do anodo, o que provoca o deslocamento da solução inteira na coluna junto com eles.

Grupos C_{18} que se encontram ligados a cada cátion amônio quaternário no silicato servem como uma fase estacionária para a cromatografia. Os solutos passando através do capilar são separados quando sofrem um processo de partição entre o solvente móvel e a fase estacionária C_{18} .



Este capítulo prossegue com a nossa discussão sobre os métodos cromatográficos conduzidos pela pressão que incluem cromatografia de troca iônica, de exclusão molecular, de afinidade e de interação hidrofóbica. Na eletroforese e na eletrocromatografia, um campo elétrico provoca a movimentação do líquido através de um tubo capilar por *eletrosmose*. Com base nesse processo podemos construir chips analíticos diminutos nos quais fluidos são direcionados através de canais capilares gravados em vidro ou em plástico. Reações e separações químicas são realizadas nesses chips. No futuro, as pessoas serão capazes de realizar no campo, através de um “laboratório num chip”, investigações que hoje requerem instrumentos de grandes dimensões.

25-1 Cromatografia de Troca Iônica

Na **cromatografia de troca iônica**, a retenção se deve à atração entre os íons do soluto e os sítios carregados ligados quimicamente à fase estacionária (Figura 22-6). Nos **trocadores aniônicos**, os grupos carregados positivamente na fase estacionária atraem os ânions do soluto. Os **trocadores catiônicos** contêm sítios carregados negativamente, ligados covalentemente, que atraem os cátions do soluto.

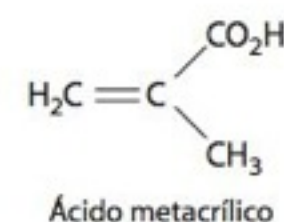
Trocadores de Íons

Resinas são partículas amorfas (que não são cristalinas) de material orgânico. As *resinas de poliestireno* para troca iônica são obtidas pela copolimerização do estireno e do divinilbenzeno (Figura 25-1). O teor de divinilbenzeno varia de 1 a 16% para aumentar a extensão das **ligações cruzadas** do polímero hidrocarbônico insolúvel. Os anéis benzênicos podem ser modificados para produzir uma resina de troca catiônica, contendo grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) ou uma resina de troca aniônica, contendo grupos amônio ($-\text{NR}_3^+$). Se usarmos ácido metacrílico no lugar do estireno, temos a formação de um polímero com grupos carboxila.

A Tabela 25-1 classifica os trocadores de íons como fortemente ou fracamente ácidos ou básicos. Os grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) das resinas fortemente ácidas permanecem ionizados mesmo em soluções muito ácidas. Os grupos carboxila ($-\text{CO}_2^-$) em resinas fraca-

Trocadores aniônicos contêm grupos positivos ligados.

Trocadores catiônicos contêm grupos negativos ligados.



Trocadores de cátions fortemente ácidos:
 RSO_3^-

Trocadores de cátions fracamente ácidos:
 RCO_2^-

Trocadores de ânions “fortemente básicos”:
 RNR_3^+

Trocadores de ânions fracamente básicos:
 $\text{RNR}_2'\text{H}^+$

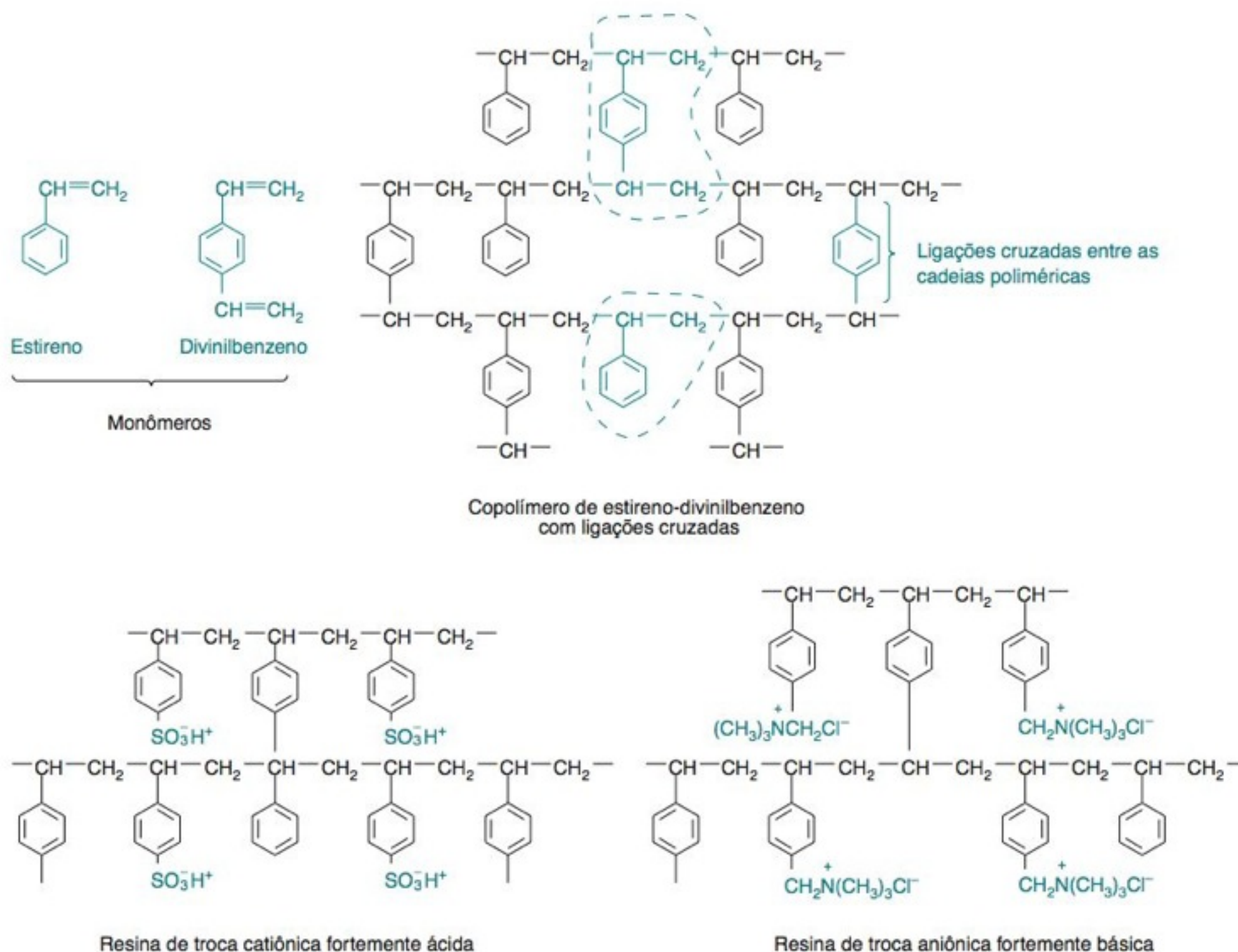


FIGURA 25-1 Estruturas das resinas de troca iônica com ligações cruzadas estireno-divinilbenzeno.

TABELA 25-1 Resinas de troca iônica

Tipo de resina	Constituição química	Forma usual disponível comercialmente	Nomes comerciais comuns		Seletividade	Estabilidade térmica
			Rohm & Haas	Dow Chemical		
Trocador de cátions fortemente ácido	Grupos de ácido sulfônico ligados ao copolímero de estireno e divinilbenzeno	Aril $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$	Amberlite IR-120	Dowex 50W	$\text{Ag}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$	Bom até 150°C
Trocador de cátions fracamente ácido	Grupos de ácido carboxílico ligados ao copolímero de acrílico e divinilbenzeno	R- COO^-Na^+	Amberlite IRC-50	—	$\text{H}^+ \gg \text{Ag}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+ \gg \text{Fe}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$	Bom até 100°C
Trocador de ânions fortemente básico	Grupos de amônio quaternário ligados ao copolímero de estireno e divinilbenzeno	Aril $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$	Amberlite IRA-400	Dowex 1	$\text{I}^- > \text{fenolato}^- > \text{HSO}_4^- > \text{ClO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{CN}^- > \text{HSO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{IO}_3^- > \text{HCOO}^- > \text{acetato}^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$	A forma OH^- é adequada até 50°C; o Cl^- e outras formas resistem até 150°C
Trocador de ânions fracamente básico	Grupos de polialquilamina ligados ao copolímero de estireno e divinilbenzeno	Aril $-\text{NH}(\text{R})_2^+\text{Cl}^-$	Amberlite IR-45	Dowex 3	Aril $-\text{SO}_3\text{H} > \text{cítrico} > \text{CrO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{tartárico} > \text{oxálico} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF} > \text{HCO}_2\text{H} > \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} > \text{H}_2\text{CO}_3$	Não há muita informação; limitado experimentalmente em 65°C

FONTE: Adaptado de J. X. Khym, *Analytical Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1974).

mente ácidas são protonados próximo a pH 4, perdendo então a sua capacidade de troca catiônica. Os grupos amônio quaternário “fortemente básicos” ($-\text{CH}_2\text{NR}_3^+$) (que não são verdadeiramente básicos) permanecem catiônicos em todos os valores de pH. Os trocadores aniônicos de amônio terciário ($-\text{CH}_2\text{NHR}_2^+$) fracamente básicos são desprotonados em solução moderadamente básica e perdem sua capacidade de se ligar a ânions.

A extensão das ligações cruzadas em uma resina, é indicada pela notação “-XN” após o nome da resina. Por exemplo, a Dowex 1-X4 contém 4% de divinilbenzeno e a Bio-Rad AG 50W-X12 contém 12% de divinilbenzeno. A resina torna-se mais rígida e menos porosa com o aumento do número de ligações cruzadas. Resinas com poucas ligações cruzadas permitem um rápido equilíbrio do soluto entre o interior e o exterior de suas partículas. Entretanto, as resinas que têm poucas ligações cruzadas incham em água. Essa hidratação diminui a densidade dos sítios de troca iônica e a seletividade da resina em relação a diferentes íons. Resinas tendo muitas ligações cruzadas exibem menos inchamento, maior capacidade de troca e seletividade, mas necessitam de tempos maiores para atingir o equilíbrio. A densidade de carga de trocadores de íons de poliestireno é tão grande que macromoléculas fortemente carregadas, como as proteínas, podem se ligar irreversivelmente à resina.

Os trocadores de íons de celulose e dextrano, que são polímeros da glicose, possuem tamanhos de poro maiores e densidades de carga menores. Eles são apropriados para troca iônica em sistemas contendo macromoléculas, como as proteínas. O dextrano, com ligações cruzadas provenientes da glicerina, é vendido com o nome de Sephadex (Figura 25-2). Outros trocadores de íons macroporosos têm como base o polissacarídeo agarose e a poliacrilamida. Na Tabela 25-2, encontram-se listados diferentes grupos funcionais carregados usados para derivatização dos grupos hidroxila dos polissacarídeos. Por exemplo, o DEAE-Sephadex é um trocador aniônico Sephadex contendo grupos dietilaminoetil.

Como o dextrano e seus similares são muito mais macios que as resinas de poliestireno, eles são chamados de **géis**.

A Figura 25-15 mostra a estrutura da poliacrilamida.

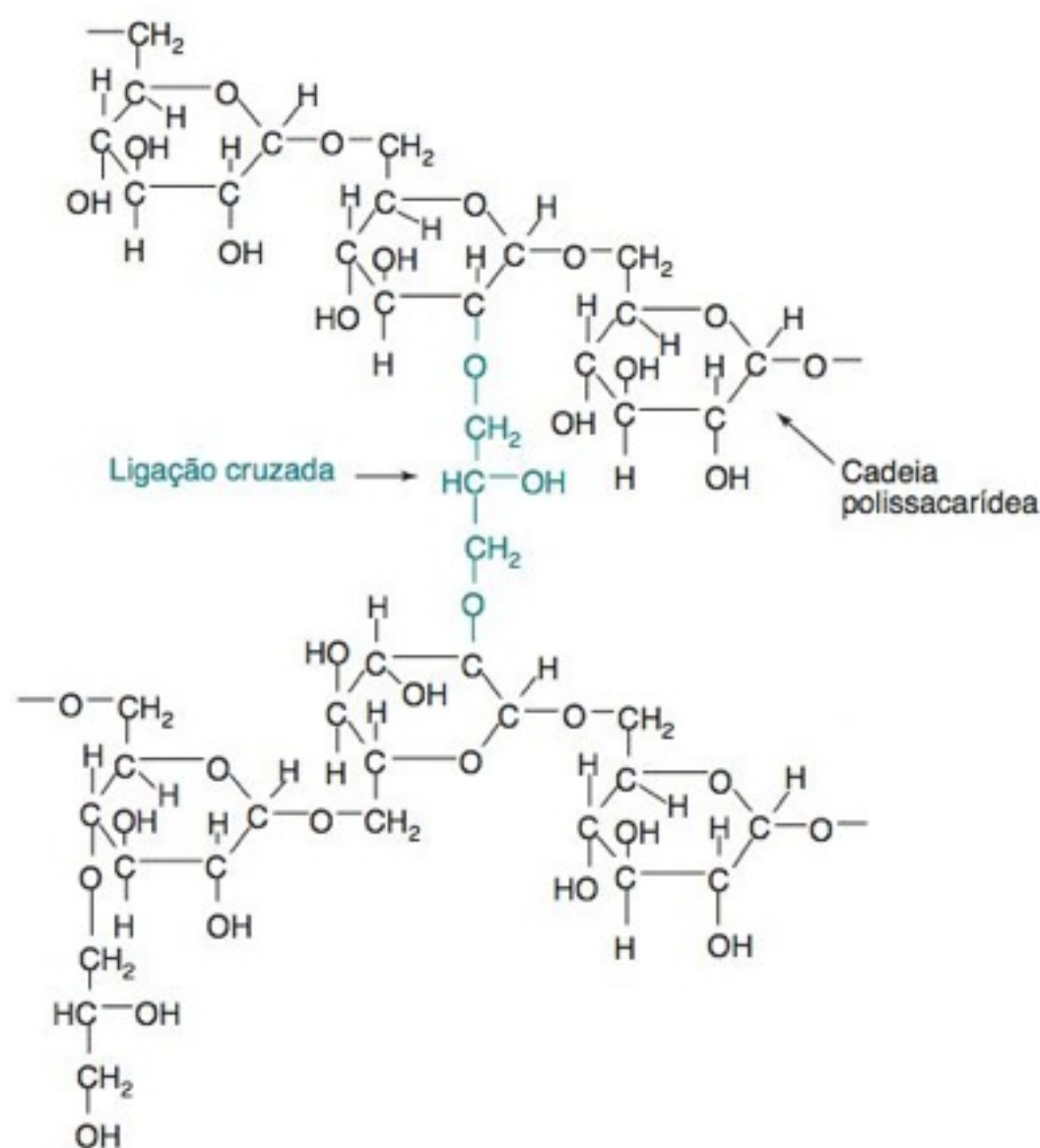


FIGURA 25-2 Estrutura do Sephadex, um dextrano com ligações cruzadas originalmente vendido pela Pharmacia Fine Chemicals.

TABELA 25-2 Grupos ativos comuns de géis de troca iônica

Tipo	Abreviação	Nome	Estrutura
<i>Trocadores de cátions</i>			
Ácido forte	SP	Sulfopropil	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$
	SE	Sulfoetil	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$
Ácido com força intermediária	P	Fosfato	$-\text{OPO}_3\text{H}_2$
Ácido fraco	CM	Carboximetil	$-\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
<i>Trocadores de ânions</i>			
Base forte	TEAE	Trietilaminoetil	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$
	QAE	Dietil(2-hidroxipropil) amino quaternário	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$
Base com força intermediária	DEAE	Dietilaminoetil	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
	ECTEOLA	Trietanolamina acoplada à celulose por cadeias de glicerila	
	BD	Grupos DEAE benzoilados	
Base fraca	PAB	<i>p</i> -Aminobenzil	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$

Seletividade de Troca Iônica

Consideremos a competição entre os íons Na^+ e Li^+ por sítios na resina de troca catiônica R^- :

Coeficiente de seletividade: $\text{R}^- \text{Na}^+ + \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{R}^- \text{Li}^+ + \text{Na}^+ \quad K = \frac{[\text{R}^- \text{Li}^+][\text{Na}^+]}{[\text{R}^- \text{Na}^+][\text{Li}^+]} \quad (25-1)$

A constante de equilíbrio é chamada de **coeficiente de seletividade**, pois ela descreve a seletividade relativa da resina para o Li^+ e o Na^+ . As seletividades das resinas de poliestireno na Tabela 25-3 tendem a aumentar com a extensão das ligações cruzadas, pois o tamanho de poro da resina diminui com o aumento das ligações cruzadas. Íons como o Li^+ , com um raio hidratado grande (abertura do Capítulo 7), não têm tanto acesso aos sítios na resina quanto íons menores, como, por exemplo, o Cs^+ .

TABELA 25-3 Coeficientes de seletividade relativa de resinas de troca iônica

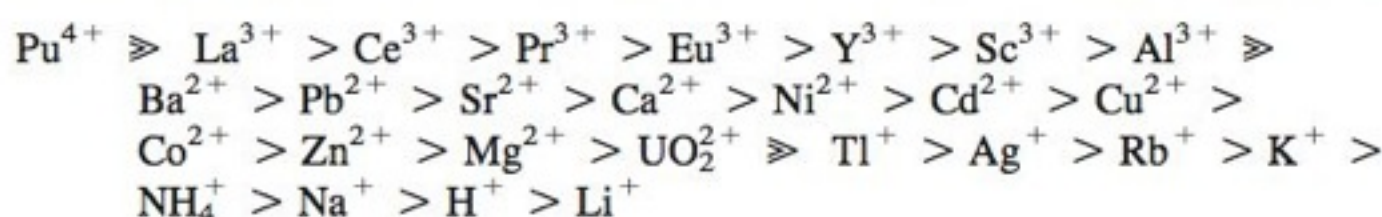
Resina de troca catiônica de ácido sulfônico			Resina de troca aniônica de amônio quaternário		
Cátion	Sensibilidade relativa em função do teor de divinilbenzeno			Ânion	Seletividade relativa
	4%	8%	10%		
Li ⁺	1,00	1,00	1,00	F ⁻	0,09
H ⁺	1,30	1,26	1,45	OH ⁻	0,09
Na ⁺	1,49	1,88	2,23	Cl ⁻	1,0
NH ₄ ⁺	1,75	2,22	3,07	Br ⁻	2,8
K ⁺	2,09	2,63	4,15	NO ₃ ⁻	3,8
Rb ⁺	2,22	2,89	4,19	I ⁻	8,7
Cs ⁺	2,37	2,91	4,15	ClO ₄ ⁻	10,0
Ag ⁺	4,00	7,36	19,4		
Tl ⁺	5,20	9,66	22,2		

FONTE: Amberlite ion Exchange Resins – Laboratory Guide (Rohm & Haas Co., 1979).

A **polarizabilidade** é uma medida da capacidade da nuvem eletrônica de um íon ser deformada por cargas vizinhas. A deformação da nuvem eletrônica induz um dipolo no íon. A atração entre o dipolo induzido e as cargas vizinhas aumenta a ligação entre o íon e a resina.

Lembre que o íon Na⁺ tem um raio hidratado menor que o Li⁺.

Em geral, os trocadores de íons favorecem a ligação de íons com carga maior, raio hidratado menor e maior **polarizabilidade**. De maneira bem geral, a ordem de seletividade para cátions é



A Reação 25-1 pode ser deslocada em qualquer direção, apesar de o íon Na⁺ se ligar mais fortemente que o Li⁺. A lavagem de uma coluna contendo Na⁺ com um excesso substancial de Li⁺ promove a troca do íon Na⁺ pelo Li⁺. Da mesma forma, a lavagem de uma coluna de resina trocadora na forma Li⁺ com Na⁺ irá convertê-la na forma Na⁺.

Os trocadores de íons carregados com um determinado íon se ligam a pequenas quantidades de um outro íon de maneira aproximadamente quantitativa. Uma resina carregada com Na⁺ se ligará de forma quase quantitativa a pequenas quantidades de Li⁺, mesmo que a seletividade seja maior para o Na⁺. A mesma coluna se liga a grandes quantidades de Ni²⁺ ou de Fe³⁺, pois a resina tem uma seletividade maior para esses íons que para o Na⁺. Apesar de o Fe³⁺ se ligar à resina mais fortemente que o H⁺, ele pode ser removido quantitativamente lavando-se a resina com um excesso de ácido.

Equilíbrio de Donnan

Quando um trocador de íons é colocado em uma solução eletrolítica, a **concentração do eletrólito é maior fora da resina do que dentro dela**. O equilíbrio entre os íons na solução e os íons dentro da resina é chamado de **equilíbrio de Donnan**.

Consideremos uma resina de troca aniônica de amônio quaternário (R⁺) em sua forma Cl⁻, imersa em uma solução de KCl. Suponhamos que a concentração de um íon no interior da resina é [X]_{int} e que a concentração na parte externa da resina é [X]_{ext}. Pode-se mostrar, a partir da termodinâmica, que o produto iônico dentro da resina é aproximadamente igual ao produto fora da resina:

$$[\text{K}^+]_{\text{int}} [\text{Cl}^-]_{\text{int}} = [\text{K}^+]_{\text{ext}} [\text{Cl}^-]_{\text{ext}} \quad (25-2)$$

A partir do balanço de cargas, sabemos que

$$[\text{K}^+]_{\text{ext}} = [\text{Cl}^-]_{\text{ext}} \quad (25-3)$$

No interior da resina existem três espécies carregadas, e o balanço de carga é

$$[\text{R}^+]_{\text{int}} + [\text{K}^+]_{\text{int}} = [\text{Cl}^-]_{\text{int}} \quad (25-4)$$

onde [R⁺] é a concentração de íons amônio quaternário presos à resina. Substituindo as Equações 25-3 e 25-4 na Equação 25-2, temos

$$[\text{K}^+]_{\text{int}} ([\text{K}^+]_{\text{int}} + [\text{R}^+]_{\text{int}}) = [\text{K}^+]_{\text{ext}}^2 \quad (25-5)$$

que indica que [K⁺]_{ext} tem que ser maior do que [K⁺]_{int}.

Uma fase contendo cargas ligadas tende a excluir o eletrólito.

Estamos ignorando o H⁺ e o OH⁻, que estamos supondo serem desprezíveis.

EXEMPLO Exclusão de Cátions por Troca Aniônica

Suponha que a concentração dos sítios catiônicos na resina seja 6,0 M. Quando a forma Cl^- desta resina é imersa em uma solução de KCl 0,050 M, qual será o valor da razão $[\text{K}^+]_{\text{ext}}/[\text{K}^+]_{\text{int}}$?

Solução Vamos admitir que $[\text{K}^+]_{\text{ext}}$ permaneça constante no valor 0,050 M. A Equação 25-5 dá

$$[\text{K}^+]_{\text{int}}([\text{K}^+]_{\text{int}} + 6,0) = (0,050)^2 \Rightarrow [\text{K}^+]_{\text{int}} = 0,00042 \text{ M}$$

A concentração de K^+ dentro da resina é menor que 1% do valor da concentração fora da resina.

Teste a Você Mesmo Calcule $[\text{K}^+]_{\text{int}}$ se os sítios catiônicos na resina forem 3,0 M ao invés de 6,0 M. Sua resposta faz sentido? (**Resposta:** 0,00083 M)

Íons com a *mesma* carga da resina são excluídos. (A resina de amônio quaternário exclui K^+ .) O contra-íon, Cl^- , *não é excluído* da resina. Não existe uma barreira eletrostática que evite a penetração de um ânion para dentro da resina. A troca de ânions ocorre livremente em uma resina de amônio quaternário, mesmo que os cátions sejam repelidos da resina.

O equilíbrio de Donnan é a base da *cromatografia de exclusão iônica*. Como os eletrólitos diluídos são excluídos da resina, eles passam mais rapidamente pela coluna que os não eletrólitos, tal como o açúcar, que penetra livremente a resina. Quando passamos uma solução de NaCl e de açúcar por uma coluna trocadora de íons, o NaCl emerge da coluna *antes* do açúcar.

A alta concentração de cargas positivas dentro da resina repele os cátions da resina.

Usando Cromatografia de Troca Iônica

As resinas de troca iônica são usadas para aplicações envolvendo moléculas pequenas ($\text{MF} \leq 500$), que são capazes de penetrar nos poros da resina. Uma granulometria (Tabela 27-2) de 100/200 mesh é adequada na maioria dos trabalhos. Números maiores de mesh (tamanho de partícula menor) levam a separações mais apuradas, mas a operação da coluna é mais lenta. Para as separações preparativas, a amostra pode ocupar de 10 a 20% do volume da coluna. Os géis trocadores de íons são usados para moléculas maiores (como as proteínas e ácidos nucleicos), que não conseguem penetrar nos poros das resinas. As separações em condições químicas adversas (alta temperatura, altos níveis de radiação, soluções fortemente básicas ou agentes oxidantes potentes) empregam *trocadores iônicos inorgânicos*, como os óxidos hidratados de Zr, Ti, Sn e W.

A **eluição por gradiente**, com o aumento da força iônica ou pela mudança do pH, é de grande valia na cromatografia de troca iônica. Consideremos uma coluna capaz de reter mais o ânion A^- que o ânion B^- . Podemos separar A^- de B^- por eluição com um ânion C^- , que se liga menos a coluna que A^- e B^- . Quando a concentração de C^- aumenta, B^- é eventualmente deslocado e desce pela coluna. Em uma concentração maior de C^- , o ânion A^- também é eluído.

Na Figura 25-3, foi usado um gradiente de acetato de amônio para uma separação por troca iônica de formas diferentemente carregadas da proteína transferrina em pH 6,0. A transferrina (Figura 17-7) tem uma massa molecular de 81 000 e pode se ligar a dois íons Fe^{3+} para transporte através do sangue. Ligada à proteína estão duas cadeias de carboidrato, cada uma delas terminando em um a quatro açúcares do ácido siálico carregado. A forma mais comum, identificada por S_4 na Figura 25-3, contém quatro grupos de ácido siálico. Moléculas de transferrina contendo diferentes números de açúcares do ácido siálico são denominadas *isoformas* e são identificadas por S_2 a S_6 na Figura 25-3. Quantidades relativas de diferentes isoformas variam com certas desordens patológicas. Na Figura 25-3, a transferrina foi detectada por eluição direta em um espectrômetro de massa-plasma acoplado indutivamente para detectar ^{56}Fe (Seção 20-6). Espécies no soro que não contêm ferro são invisíveis a esse detector.

Três tipos diferentes de trocadores de íons:

1. resinas
2. géis
3. trocadores inorgânicos

Um gradiente de força iônica tem um comportamento análogo ao de um gradiente de temperatura ou de solventes.

Aplicações da Troca Iônica

A troca iônica pode ser usada para converter um sal em outro. Por exemplo, podemos preparar o hidróxido de tetrapropilamônio a partir de um sal de tetrapropilamônio de qualquer outro ânion:

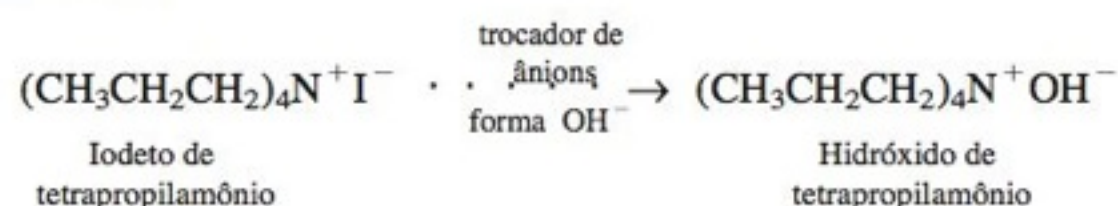
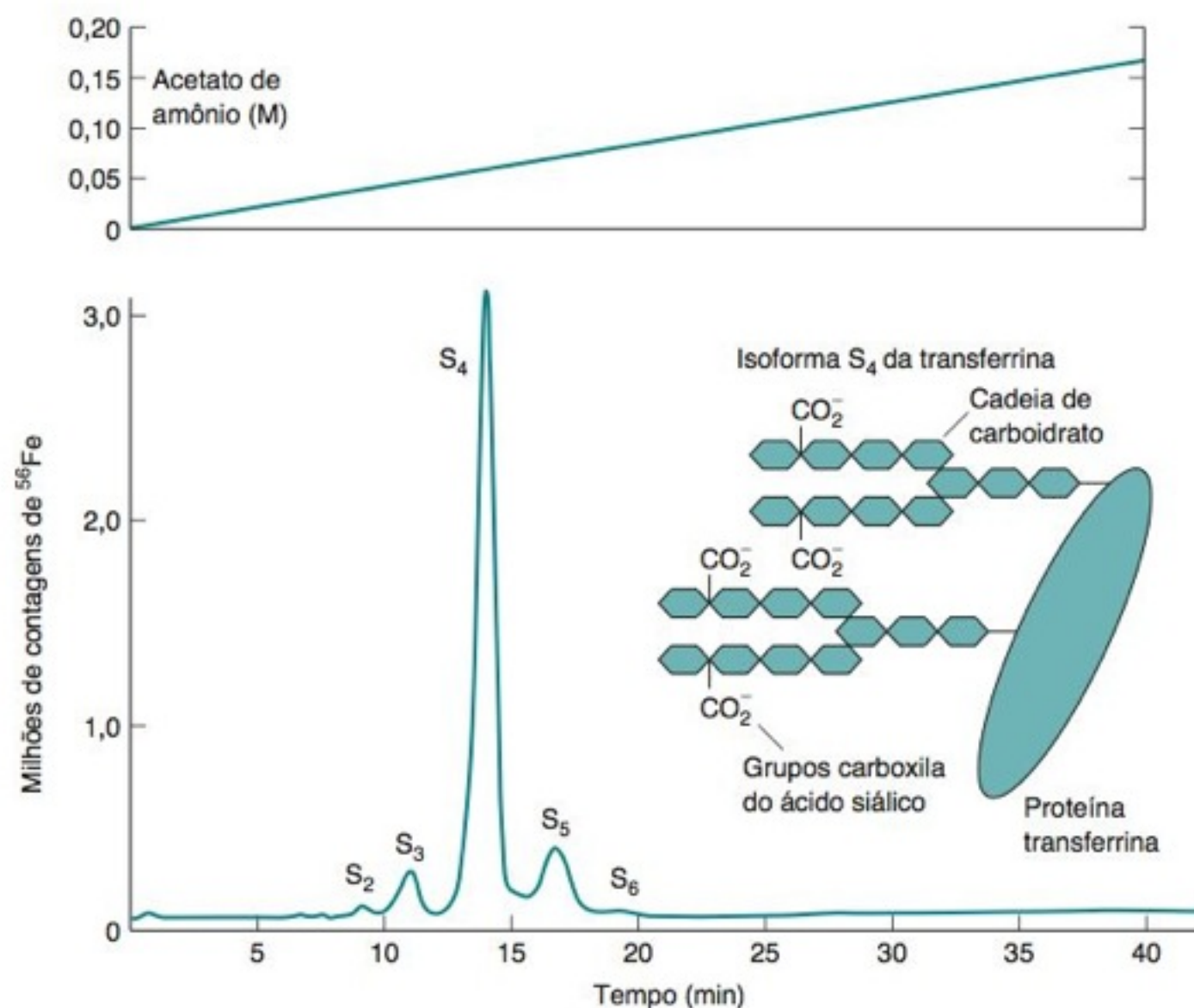


FIGURA 25-3 Separação por troca iônica através de gradiente de força iônica das isoformas S_2 a S_6 da proteína transferrina contendo dois a seis grupos de ácido siálico. A coluna 5×50 contém a resina Pharmacia Mono Q, que consiste em esférulas de $10 \mu\text{m}$ de diâmetro com sítios de troca aniônica de amônio quaternário. [De S. A. Rodríguez, E. B. Gonzalez, G. A. Llamas, M. Montes-Bayón e A. Sanz-Medel, "Detectons of Transferrin Isoforms in Human Serum: Comparison of UV and ICP-MS detection after CZE and HPLC Separations", *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 383, 390.]



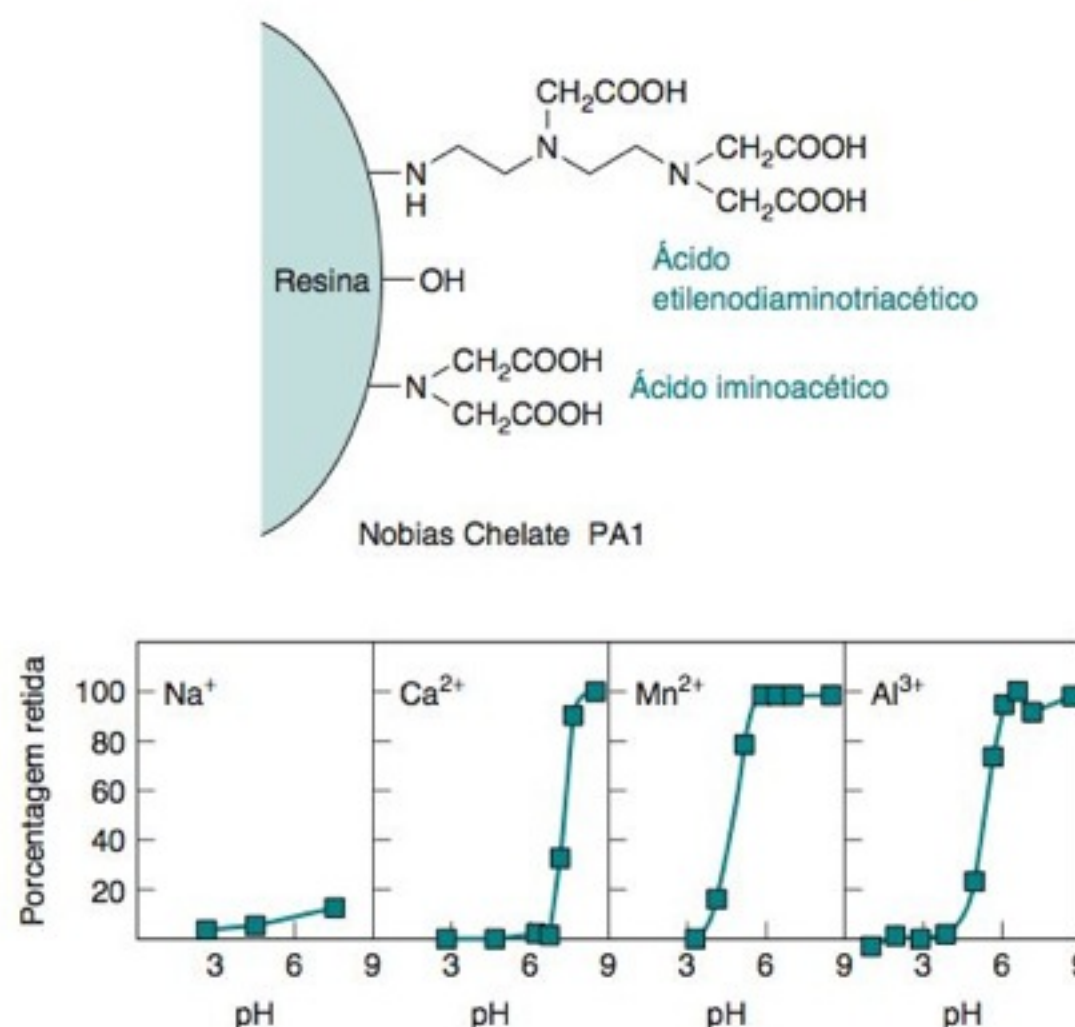
Pré-concentração: processo que consiste em concentrar componentes-traço de uma amostra antes de sua análise.

A troca iônica é usada para fazer uma **pré-concentração** de componentes em níveis de traço de uma solução para obter o suficiente para análise. Por exemplo, o programa GEOTRACES (Boxe 20-2) mede Al, Fe, Cu, Zn e Cd em níveis de partes por trilhão na presença de concentrações várias ordens de grandeza maiores de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} no oceano. Elementos-traço são pré-concentrados e separados dos elementos alcalinos (Grupo 1) e alcalinoterrosos (Grupo 2) pela passagem através da resina trocadora de íons Chelate PA1 mostrada na Figura 25-4. Os grupos de ácido etilenodiaminotriacético na resina se ligam quantitativamente aos elementos do analito em pH 6 ou superior. O procedimento é passar 125 g de água do mar (ajustada ao pH 6 com tampão de acetato de amônio) através de 0,5 g de resina e remover metais fracamente ligados com 40 mL de tampão em pH 6. Os íons metálicos firmemente retidos são então eluídos quantitativamente na direção reversa com 15 mL de HNO_3 1 M. Os metais-traço são concentrados por um fator de 8 a partir de 125 g de água do mar em ~15 g de eluato, e > 99,9% dos metais alcalinos e alcalinoterrosos são removidos. O eluato é analisado por um espectrômetro de massa-plasma acoplado indutivamente.

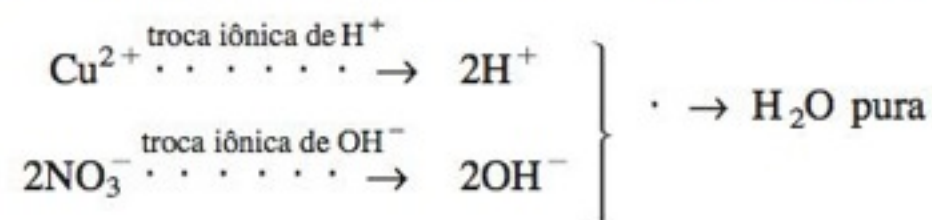
Os produtos que retiram a dureza de águas usam trocadores de íons para remover os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} da água "dura" (Boxe 13-3).

A troca iônica é muito usada na purificação de água. A **água deionizada** é preparada passando-se a água por uma resina de troca aniônica na sua forma OH^- e por uma resina

FIGURA 25-4 A resina Nobias Chelate PA1 usada para pré-concentrar metais-traço da água do mar contém grupos de ácido etilenodiaminotriacético e iminoacético ligados covalentemente à resina polimérica de metacrilato hidrofílico. Os gráficos mostram a fração dos íons de metal retidos pela resina em função do pH. O Mn^{2+} e o Al^{3+} são bem retidos em pH 6. O Na^+ e o Ca^{2+} são fracamente retidos em pH 6. [Dados de Y. Sohrin, S. Urushihara, S. Nakatsuka, T. Kono, E. Higo, T. Minami, K. Norisuye e S. Umetani, "Multielemental Determination of GEOTRACES Key Trace Metals in Seawater by ICPMS after Preconcentration Using an Ethylenediaminetriacetic Acid Chelating Resin", *Anal. Chem.* **2008**, 80, 6267.]



de troca catiônica na sua forma H^+ . Suponha, por exemplo, que $Cu(NO_3)_2$ esteja presente na solução. A resina de troca catiônica se liga ao Cu^{2+} , trocando-o por $2H^+$. A resina de troca aniônica se liga ao NO_3^- , trocando-o por OH^- . O eluato obtido é então uma água pura:

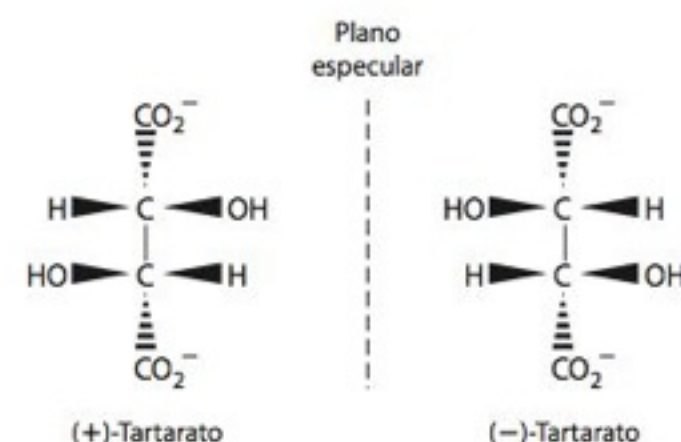


Em muitos prédios onde existem laboratórios, a água encanada é inicialmente purificada por um filtro de carvão ativado, que adsorve material orgânico, e posteriormente por *osmose reversa*. Nesse processo, a água é forçada por pressão a passar por uma membrana com poros através dos quais apenas moléculas um pouco maiores que a H_2O conseguem passar. A maioria dos íons não consegue passar através dos poros, pois seus *raios hidratados* são maiores que o tamanho dos poros. A osmose reversa remove cerca de 95 a 99% dos íons, moléculas orgânicas, bactérias e partículas da água.

Muitos laboratórios dispõem de equipamentos para obtenção de água ultrapura, preparada por processos que purificam ainda mais a água depois da osmose reversa. Neste caso, a água volta a passar por outro filtro de carvão ativado e então através de vários cartuchos contendo resinas trocadoras de íons, que convertem os íons para H^+ e OH^- . A água ultrapura resultante tem uma resistividade (Capítulo 14, nota 37) de $180\,000\, \text{ohm} \cdot \text{m}$ ($18\, \text{Mohm} \cdot \text{cm}$) com concentrações de íons, individualmente, inferiores a $1\, \text{ng/mL}$ ($1\, \text{ppb}$).²

A cromatografia de troca catiônica pode ser usada para separar íons enantioméricos (isômeros que são a imagem especular um do outro) de complexos de metais catiônicos por eluição com um enantiômero do íon tartarato.³ O tartarato tem uma constante de formação de par iônico diferente com cada cátion enantiômero. Portanto, ele elui da coluna um cátion enantiômero antes do outro.

Na indústria farmacêutica as resinas trocadoras iônicas são usadas para estabilização de medicamentos para ajudar na desintegração de comprimidos. Trocadores iônicos são utilizados também para mascarar paladares, para liberação controlada de produtos, como produtos tópicos para aplicação na pele e na aplicação de produtos nasais e oftálmicos.⁴



Separação Simultânea de Ânions e Cátions em Uma Coluna

A Seção 24-1 descreveu a *cromatografia por interação hidrofílica* (HILIC) com uma fase estacionária polar e uma fase móvel orgânico-aquosa mista. A fase estacionária zwitteriônica ligada na Figura 24-14 tem cargas fixas positivas e negativas e é útil para a separação simultânea de cátions e ânions. A HILIC usa um eluente misto orgânico-aquoso. O gradiente na Figura 25-5 vai de 85% em volume a 10% em volume de acetonitrila. A força do eluente *aumenta* à medida que a fração de acetonitrila *diminui*.

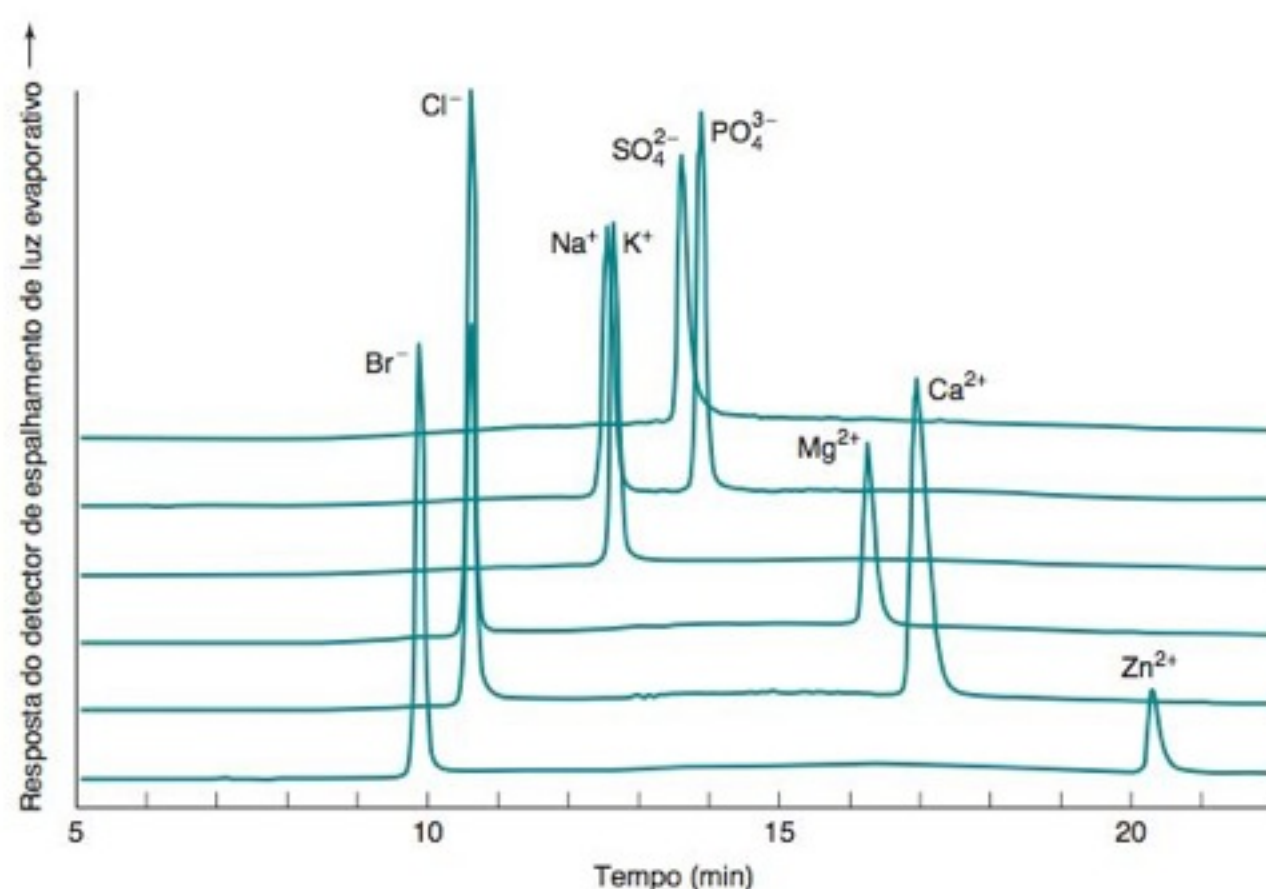


FIGURA 25-5 Separação de cátions e ânions em uma fase estacionária zwitteriônica de $5\, \mu\text{m}$ ZIC-HILIC® (Figura 24-14) usando um detector de espalhamento de luz evaporativo que opera a 55°C e a 3 bar de N_2 . Coluna: $4,6 \times 250\, \text{mm}$ eluída a $1\, \text{mL/min}$. Solvente A: acetonitrila a 10% - tampão a 90%. Gradiente: 0-2 min, 100% de A; 2-22 min, gradiente linear para 100% de B. [De D. S. Risely e B. W. Pack, "Simultaneous Determination of Positive and Negative Counterions Using a Hydrophilic Interaction Chromatography Method", *LCCG* **2006**, 24, 776.]

Quais são os íons presentes na neve pura? A neve da Antártida fornece uma medida da química atmosférica global porque não há fontes locais de poluição. Um estudo revelou as seguintes espécies por cromatografia iônica:

Íon	Concentrações observadas	
	Mínimo	Máximo
F ⁻	0,10	6,20
Cl ⁻	25	40 100
Br ⁻	0,8	49,4
NO ₃ ⁻	8,6	354
SO ₄ ²⁻	10,6	4 020
H ₂ PO ₄ ⁻	1,8	49,0
HCO ₂ ⁻	1,1	45,7
CH ₃ CO ₂ ⁻	5,0	182
CH ₃ SO ₃ ⁻	1,1	281
NH ₄ ⁺	2,4	46,5
Na ⁺	15	17 050
K ⁺	3,1	740
Mg ²⁺	2,7	1 450
Ca ²⁺	12,6	1 010

FONTE: R. Udisti, S. Bellandi, e G. Piccardi, "Analysis of Snow from Antarctica," *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 289.

25-2 Cromatografia Iônica

A **cromatografia iônica**, uma versão de alto desempenho da cromatografia por troca iônica, tornou-se o método ideal para a análise de ânions.⁵ Ela é usada na indústria de semicondutores para monitorar a presença de ânions e cátions em níveis de 0,1 ppb na água deionizada.

Cromatografia Aniônica e Catiônica com Supressão Iônica

Na **cromatografia aniônica com supressão iônica** (Figura 25-6a), uma mistura de ânions é separada por troca iônica e detectada por condutividade elétrica. A principal característica da cromatografia com supressão iônica é a remoção do eletrólito indesejado antes da medida da condutividade.

A título de ilustração, consideremos uma amostra contendo NaNO₃ e CaSO₄ injetada em uma *coluna de separação* — uma coluna de troca aniônica na forma de hidróxido — seguida pela eluição com KOH. O NO₃⁻ e o SO₄²⁻ entram em equilíbrio com a resina e são deslocados lentamente pelo eluente OH⁻. Os cátions Na⁺ e Ca²⁺ não ficam retidos e simplesmente são eliminados por lavagem. Após um determinado período de tempo, o KNO₃ e o Na₂SO₄ são eluídos da coluna de separação, como vemos no gráfico superior da Figura 25-6a. Essas espécies não são facilmente detectáveis, pois o solvente contém uma alta concentração de KOH, cuja alta condutividade obscurece as condutividades das espécies do analito.

Para superar esse problema, passamos a solução por um *supressor*, um sistema onde os cátions são trocados pelo H⁺. Neste exemplo, o H⁺ troca com o K⁺ através de uma membrana de troca catiônica no supressor. O H⁺ se difunde a partir da alta concentração fora da membrana para a baixa concentração dentro da membrana. O íon K⁺ se difunde a partir da alta concentração dentro para a baixa concentração fora. O K⁺ fora da membrana é levado embora, de modo que sua concentração é sempre baixa fora da membrana. O resultado final é que o eluente KOH, que possui alta condutividade, é convertido em

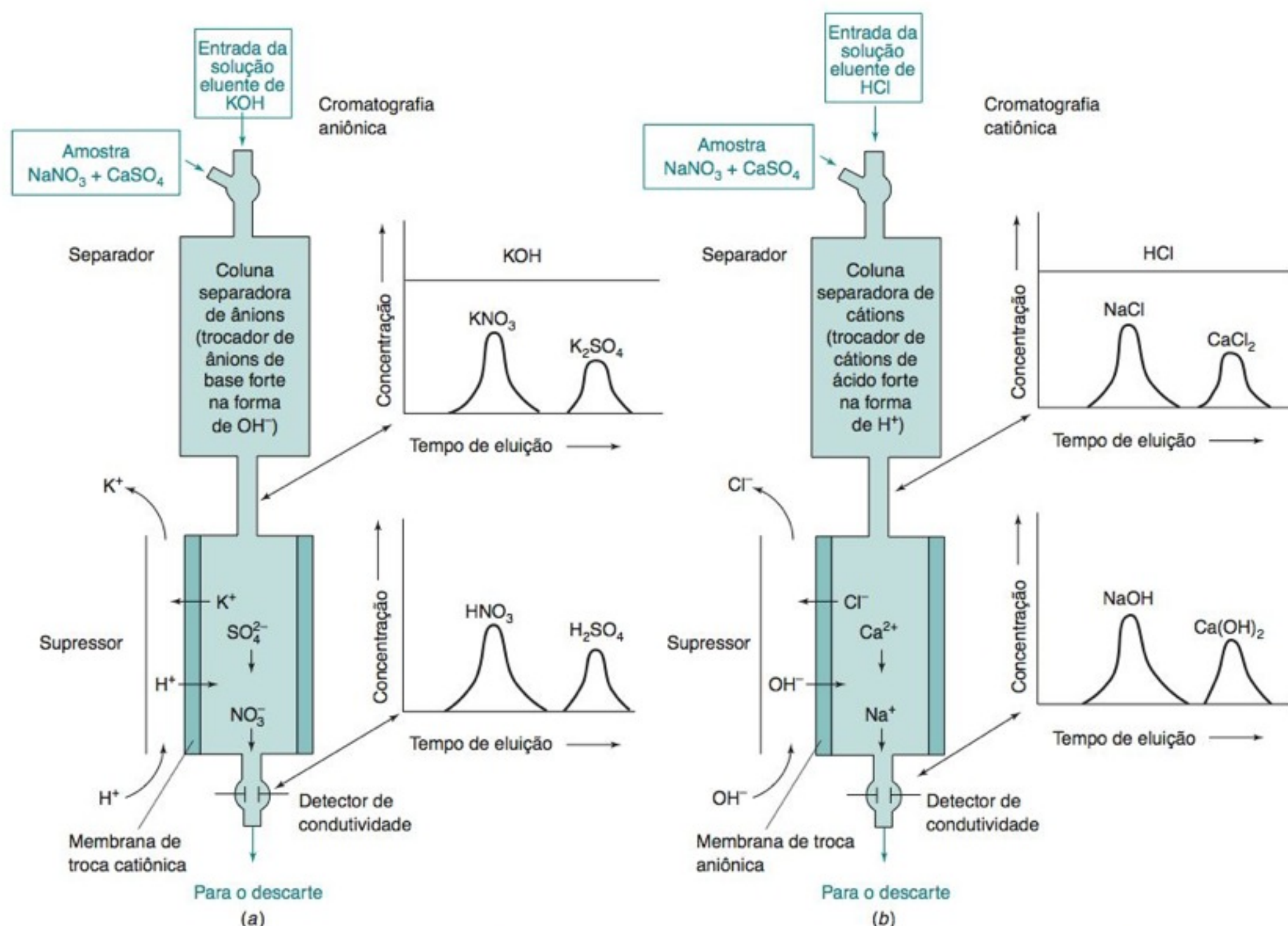


FIGURA 25-6 Ilustrações esquemáticas de (a) cromatografia aniônica com supressão iônica e (b) cromatografia catiônica com supressão iônica.

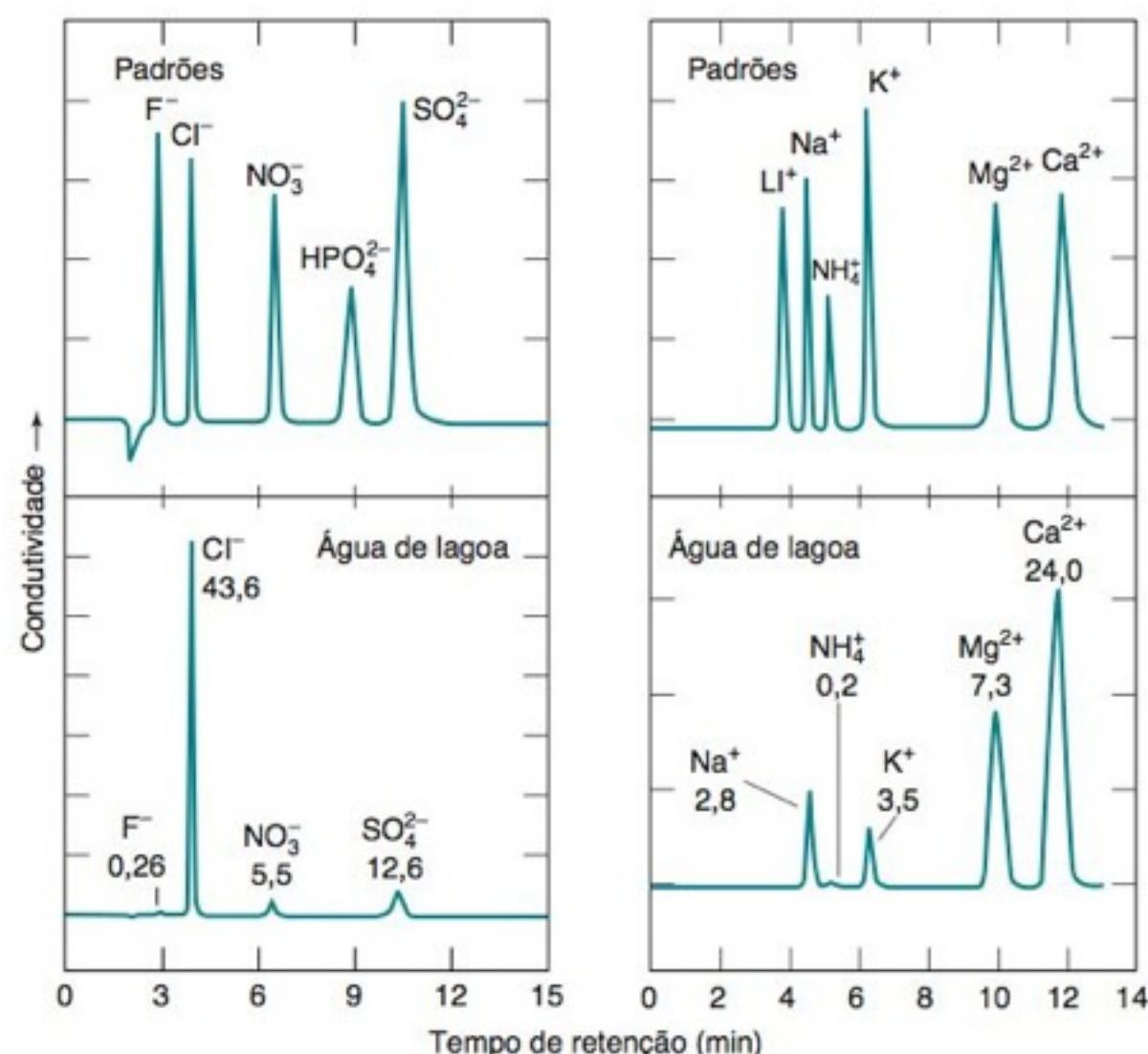


FIGURA 25-7 Cromatografia iônica da água de uma lagoa. Os cromatogramas na parte de cima da figura foram obtidos a partir de misturas de padrões. As concentrações dos íons presentes na água da lagoa, vistas na parte de baixo da figura, estão expressas em µg/mL (ppm). A análise de ânions foi feita com uma coluna IonPac AS14, usando-se como eluente NaHCO_3 1,0 mM/ Na_2CO_3 3,5 mM, com supressão de íon e detecção de condutividade. Na análise de cátions usou-se uma coluna IonPac CS12A, eluente H_2SO_4 11 mM, supressão de íons e detecção de condutividade. [De K. Sinniah e K. Piers, "Ion Chromatography: Analysis of Ions in Pond Waters", *J. Chem. Ed.* **2001**, 78, 358.]

H_2O , que tem baixa condutividade. Assim, quando o analito está presente, são produzidos HNO_3 ou H_2SO_4 , que possuem alta condutividade e são, portanto, detectados sem a interferência do KOH.

A **cromatografia catiônica com supressão iônica** é conduzida de forma semelhante, mas o supressor substitui o Cl^- proveniente do eluente com OH^- através de uma membrana de troca aniônica. A Figura 25-6b ilustra a separação do NaNO_3 e do CaSO_4 . Com HCl como eluente, o NaCl e CaCl_2 emergem da coluna de separação de troca catiônica, e o NaOH e o Ca(OH)_2 emergem da coluna de supressão. O eluato HCl é convertido em H_2O na coluna de supressão.

A Figura 25-7 ilustra um experimento feito por estudantes para medir íons na água de uma lagoa. Utilizou-se como eluente para a separação aniônica o tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$. O produto a partir do eluente depois de passar através do supressor é o H_2CO_3 , que tem baixa condutividade.

Em sistemas automatizados, os eluentes e supressores contendo H^+ ou OH^- são produzidos por eletrólise de H_2O . A Figura 25-8 mostra um sistema que produz KOH para mais de 1 000 horas de eluição isocrática ou por gradiente, antes que seja necessária a reposição dos reagentes. A água no reservatório de K_2HPO_4 é decomposta no anodo metálico gerando H^+ e $\text{O}_2(\text{g})$. O H^+ reage com o HPO_4^- para formar H_2PO_4^- . Para cada íon H^+ gerado,

A coluna de separação separa os analitos, e o supressor substitui o eluente iônico por uma espécie não iônica.

O cátion 1,4-diamôniobenzeno é um eluente mais forte que pode ser usado em lugar do H^+ na cromatografia catiônica com supressão iônica. Após a supressão, um produto neutro é formado:

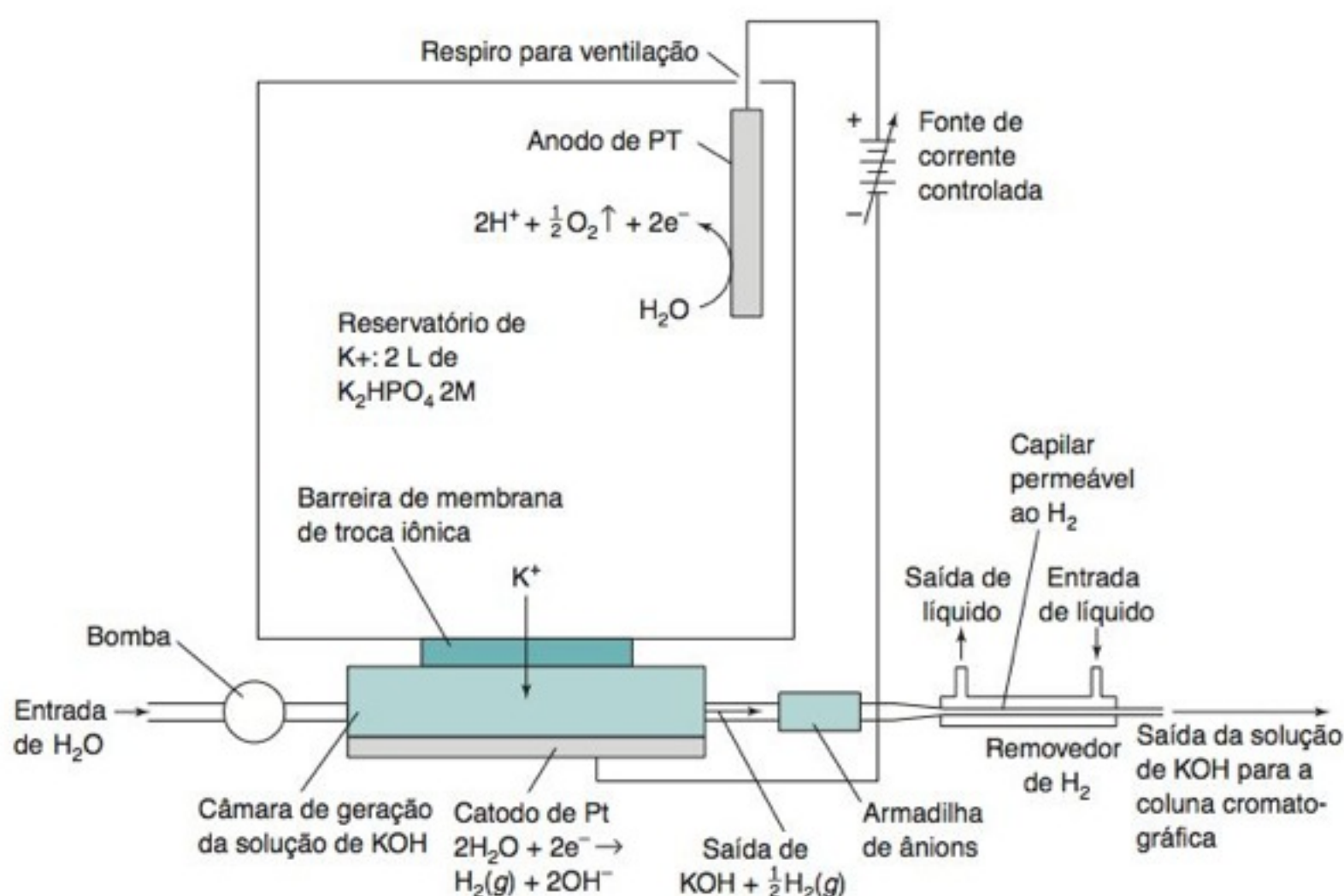
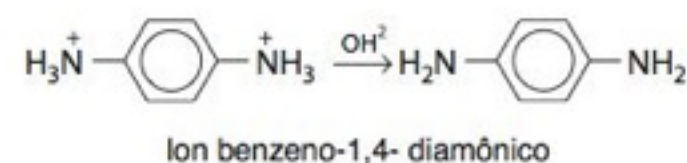


FIGURA 25-8 Gerador de eluente eletrolítico de KOH para a cromatografia de íons. [Adaptado de Y. Liu, K. Srinivasan, C. Phol e N. Avdalovic, "Recent Developments in Electrolytic Devices for Ion Chromatography", *J. Biochem. Biophys. Methods* **2004**, 60, 205.]

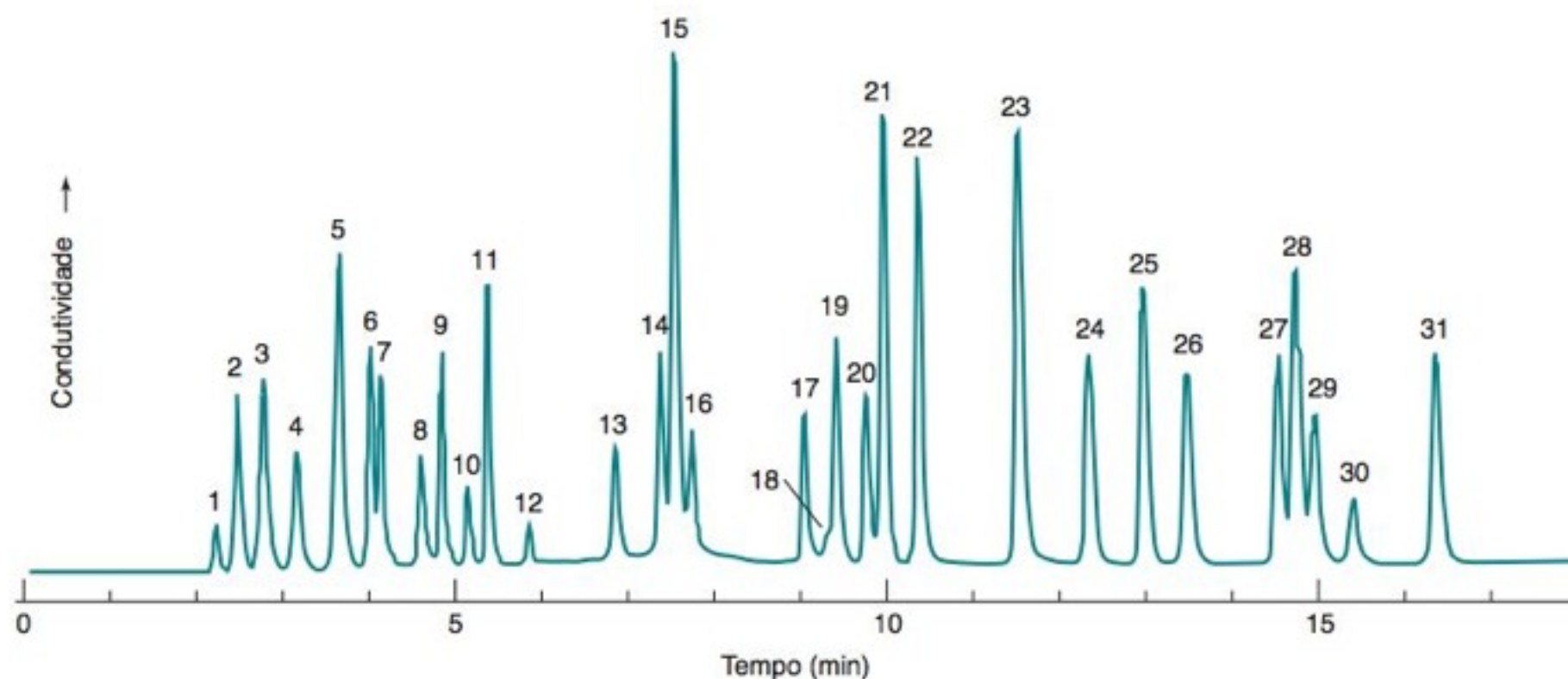


FIGURA 25-9 Separação de ânions por cromatografia com um gradiente de KOH gerado eletroliticamente e detecção por condutividade, após supressão. Coluna: Dionex IonPac AS11; diâmetro = 4 mm; vazão = 2,0 mL/min. Eluente: KOH 0,5 mM por 2,5 minutos, KOH de 0,5 a 5,0 mM a partir de 2,5 a 6 minutos, KOH de 5,0 a 38,2 mM a partir de 6 a 18 minutos. Picos: (1) quinato, (2) F^- , (3) acetato, (4) propanoato, (5) formiato, (6) metilsulfonato, (7) piruvato, (8) valerato, (9) cloroacetato, (10) BrO_3^- , (11) Cl^- , (12) NO_2^- , (13) trifluoroacetato, (14) Br^- , (15) NO_3^- , (16) ClO_3^- , (17) selenito, (18) CO_3^{2-} , (19) malonato, (20) maleato, (21) SO_4^{2-} , (22) $C_2O_4^{2-}$, (23) tungstato, (24) ftalato, (25) fosfato, (26) cromato, (27) citrato, (28) tricarbalilato, (29) isocitrato, (30) *cis*-aconitato, (31) *trans*-aconitato. [Cortesia de Dionex Corp. Sunnyvale, CA.]

um íon K^+ migra através da membrana de barreira de troca catiônica, que transporta K^+ mas não transporta ânions e permite passagem desprezível de líquido. A membrana de barreira deve resistir à alta pressão do líquido na câmara de geração de KOH, destinado à alimentação da coluna cromatográfica. Para cada H^+ gerado no anodo, um íon K^+ flui através da barreira de troca catiônica e um íon OH^- é produzido no catodo. O líquido que sai da câmara de geração de KOH contém KOH e H_2 . O fluxo deste líquido passa por uma armadilha de ânions para remoção de traços de ânions, como carbonato e produtos de degradação da resina de troca iônica. A armadilha é continuamente reabastecida com OH^- gerado eletroliticamente, que não é mostrado no diagrama da figura. Após a armadilha de ânions, o líquido passa por um capilar polimérico que é permeável ao H_2 . O H_2 se difunde para um fluxo externo de líquido e é removido da corrente de alimentação da coluna. A concentração de KOH produzida pelo dispositivo mostrado na Figura 25-8 é governada pela velocidade do líquido e pela corrente elétrica. Através do controle computadorizado da potência de alimentação pode ser obtido um gradiente preciso de concentração.

No passado, o KOH utilizado como eluente era normalmente contaminado com CO_3^{2-} . Quando o CO_3^{2-} passa pelo supressor após a coluna de cromatografia de íons, ele é convertido em H_2CO_3 , que possui certa condutividade elétrica que interfere na detecção dos analitos. Em eluição por gradiente, com o aumento do KOH, a concentração de H_2CO_3 também aumenta, o que causa a elevação da condutividade de fundo. A alimentação do

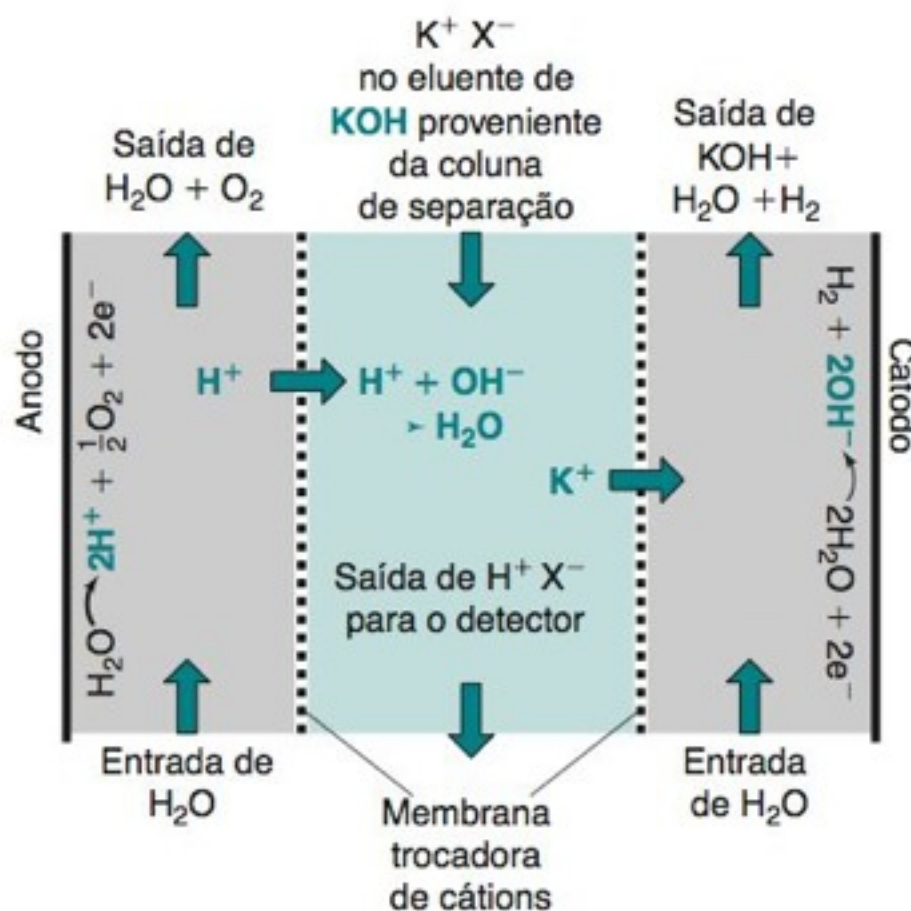


FIGURA 25-10 A supressão eletrolítica para a cromatografia aniônica substitui o eluente KOH por H_2O .

gerador eletrolítico é água pura e o produto é KOH aquoso contendo muito pouco CO_3^{2-} . A Figura 25-9 mostra uma separação impressionante de 31 ânions com um gradiente de hidróxido.

Os supressores na Figura 25-6 também foram substituídos por unidades eletrolíticas como as da Figura 25-10, que geram H^+ ou OH^- necessários para neutralizar o eluato e requerem somente água como alimentação. Com o uso de geração eletrolítica de eluente e supressão eletrolítica a cromatografia de íons foi simplificada e altamente automatizada. Existem programas de computador disponíveis que permitem a simulação e a otimização de separações por cromatografia de íons.⁶

Cromatografia Iônica sem Supressão

Se a capacidade de troca iônica da coluna de separação for suficientemente baixa e se for usado um eluente diluído, a supressão iônica é desnecessária. Além disso, ânions provenientes de ácidos fracos, como os íons borato, silicato, sulfeto e cianeto, não podem ser determinados com supressão iônica, pois esses ânions são convertidos em espécies com condutividade muito baixa (por exemplo, H_2S).

Para a *cromatografia aniônica sem supressão*, usamos uma resina com uma capacidade de troca próxima a $5 \mu\text{mol/g}$ e como eluente sais de Na^+ ou K^+ dos ácidos benzoico, *p*-hidroxibenzoico ou ftálico, na concentração de 10^{-4} M. Esses eluentes propiciam uma pequena condutividade de fundo, e os ânions de interesse são detectados por uma pequena *variação* na condutividade quando eles emergem da coluna. Através de uma escolha sensata do valor do pH, podemos obter uma carga média no eluente entre 0 e -2, o que permite controlar a força do eluente. Mesmo ácidos carboxílicos diluídos (que são pouco ionizados) são eluentes adequados para algumas separações. Na *cromatografia catiônica sem supressão*, fazemos a eluição com HNO_3 diluído para íons monovalentes e sais de etilenodiamônio ($^+\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+$) para íons divalentes.

Detectores

Os detectores de condutividade respondem a todos os íons. Na cromatografia com supressão iônica, é fácil medir o analito, pois a condutividade do eluente diminui praticamente a 0 pela supressão. A supressão também nos permite usar gradientes de concentração do eluente.

Na cromatografia aniônica sem supressão, a condutividade do ânion de interesse é maior do que a do eluente, de forma que a condutividade aumenta quando o analito emerge da coluna. Os limites de detecção estão normalmente na faixa de médio ppb e baixo ppm, mas podem ser diminuídos de 10 vezes usando-se eluentes contendo ácidos carboxílicos ao invés de sais carboxilato.

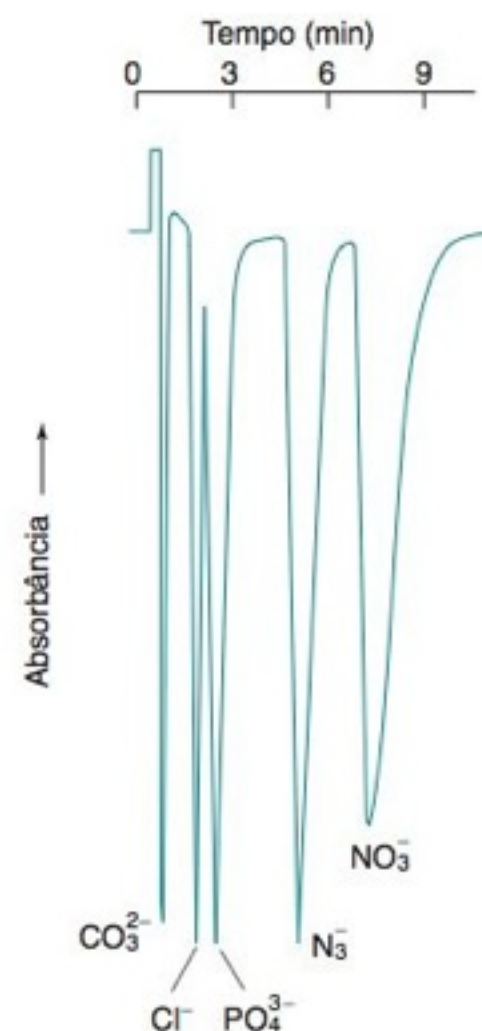
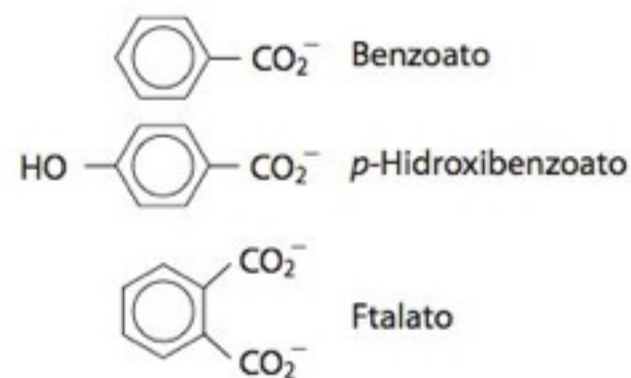
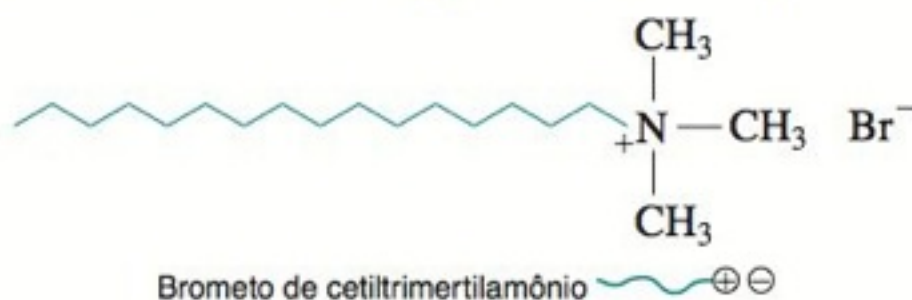


FIGURA 25-11 Detecção espectrofotométrica indireta de íons transparentes. A coluna foi eluída com ftalato de sódio 1 mM mais tampão borato 1 mM, pH 10. O princípio da detecção indireta está ilustrado na Figura 25-35. [Reproduzido de H. Small, "Indirect Photometric Chromatography", *Anal. Chem.* **1982**, 54, 462.]

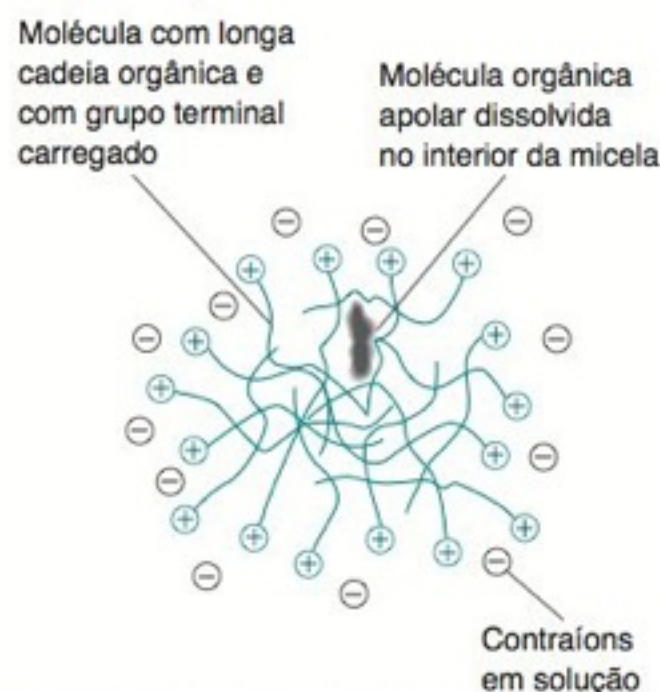
BOXE 25-1 Surfactantes e Micelas

Um **surfactante** é uma molécula capaz de se acumular na interface entre duas fases líquidas modificando a tensão superficial. (*Tensão superficial* é a energia por unidade de área necessária para formar uma superfície ou uma interface.) Uma família bastante comum de surfactantes em solução aquosa são moléculas com cadeias hidrofóbicas compridas com terminação iônica:



Uma **micela** é um agregado de surfactantes. Em água as cadeias hidrofóbicas formam agrupamentos que se comportam como se fossem pequenas gotas de óleo isoladas da fase aquosa pelas terminações iônicas. Em baixas concentrações, as moléculas de surfactante não formam micelas. Quando sua concentração excede a *concentração micelar crítica*, começa a ocorrer a agregação espontânea em micelas.⁷ Moléculas isoladas de surfactante existem em equilíbrio com as micelas. Solutos orgânicos apolares são solúveis dentro das micelas. O brometo

de cetiltrimetilamônio forma micelas contendo cerca de 61 moléculas (massa $\approx 22\,000$ Da) em água a 25°C com concentração micelar crítica igual a $0,9$ mM.



Estrutura de uma micela formada quando moléculas iônicas com cadeias largas apolares agregam em uma solução aquosa. O interior da micela lembra um solvente orgânico apolar, enquanto os grupos carregados no exterior interagem intensamente com água. [De F. M. Menger, R. Zana e B. Lindman, "Portraying the Structure of Micelles", *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 115.]

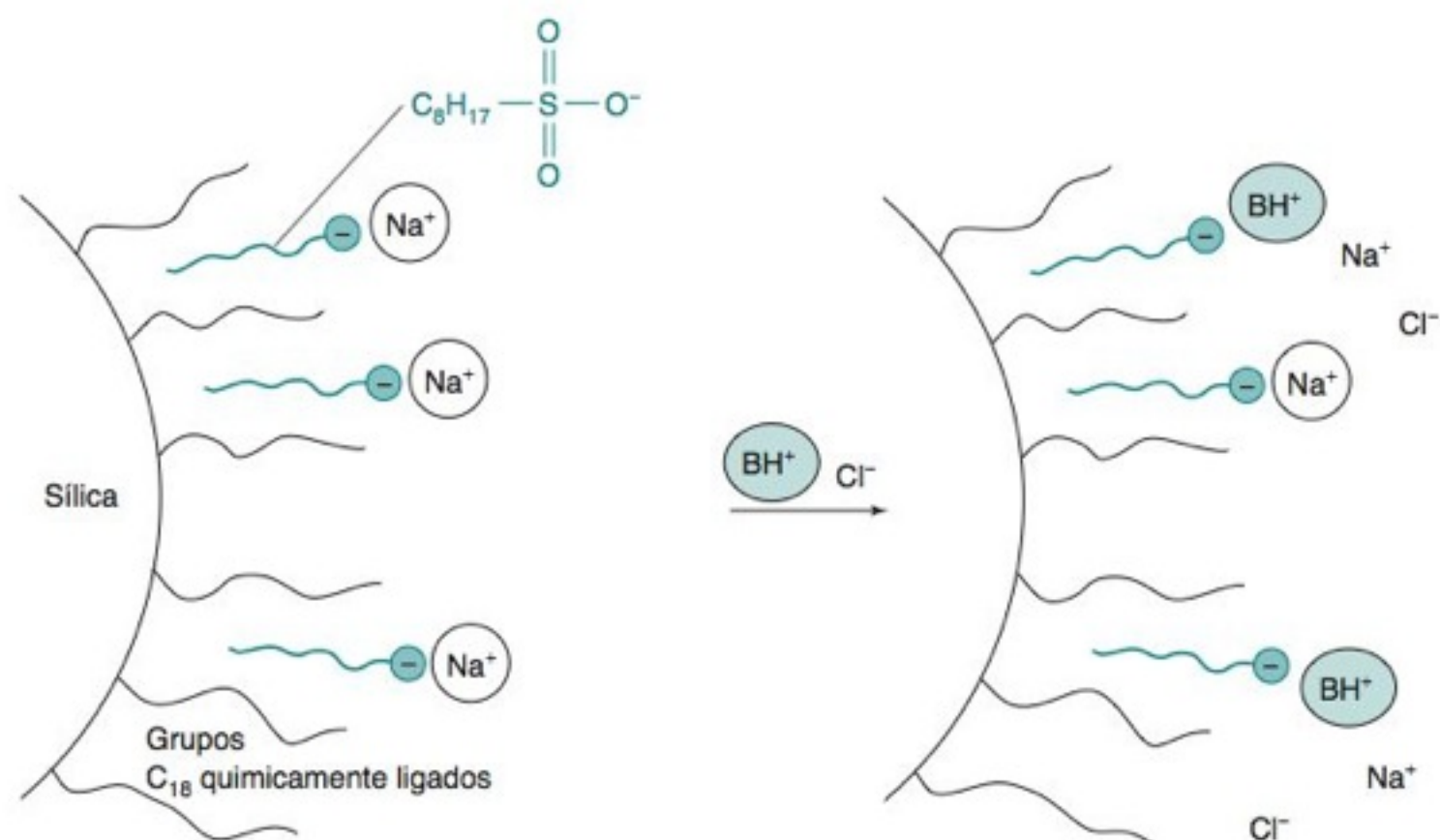


FIGURA 25-12 Princípio da cromatografia de par iônico. O surfactante *n*-octilsulfonato de sódio, adicionado à fase móvel, se liga à fase estacionária apolar. Os grupos sulfonato negativos que se projetam para fora da fase estacionária agem com sítios trocadores de íons para os cátions do analito, como, por exemplo, bases orgânicas protonadas, BH^+ .

A utilização de eluentes contendo os íons benzoato e ftalato proporciona uma **deteção indireta** de ânions muito sensível (< 1 ppm). Na Figura 25-11, o eluato tem uma absorção intensa e constante na região do ultravioleta. Quando cada analito emerge, os ânions do analito que não absorvem substituem uma quantidade equivalente do ânion do eluente que absorve. Portanto, a absorvância do meio *diminui* quando o analito aparece. Para a cromatografia catiônica, o $CuSO_4$ é um eluente adequado que absorve no ultravioleta.

Cromatografia de Par Iônico

A **cromatografia de par iônico** usa uma coluna de CLAE com fase reversa, ao invés de uma coluna de troca iônica. Para separar uma mistura de cátions (por exemplo, bases orgânicas protonadas), adiciona-se à fase móvel um *surfactante* aniônico (Boxe 25-1), como o $n-C_8H_{17}-SO_3^-$. O surfactante se aloja na fase estacionária, transformando efetivamente a fase estacionária em um trocador de íons (Figura 25-12). Quando os cátions do analito passam através da coluna, eles podem se associar à fase estacionária devido a atração eletrostática com os ânions do surfactante.⁹ O mecanismo de retenção é uma mistura das interações de fase reversa e troca iônica. Para separarmos ânions do analito, podemos adicionar sais de tetrabutilamônio à fase móvel como o reagente formador de par iônico (Figura 25-13).

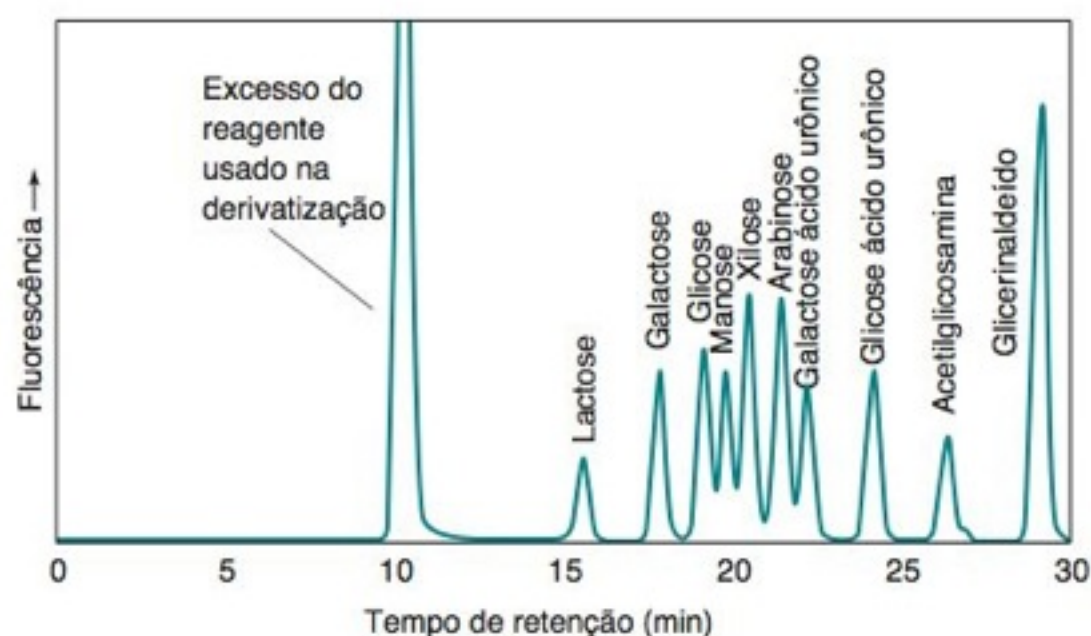


FIGURA 25-13 Separação de carboidratos por cromatografia de par iônico. Os carboidratos foram *derivatizados* pela ligação covalente com o *p*-aminobenzoato ($H_2N-C_6H_4-CO_2^-$), que transforma as moléculas de carboidrato em ânions fluorescentes. Os ânions foram separados em uma coluna AQUA® de sílica C_{18} de $0,30 \times 25$ cm, usando-se o cátion tetrabutilamônio como reagente formador de par iônico. A eluição foi feita com um gradiente com 60 minutos de duração, iniciando com uma solução aquosa de $(n-C_4H_9)_4N^+HSO_4^-$ 20 mM, pH 2,0 (solvente A) e terminando com uma mistura 50:50 A/metanol. O método foi desenvolvido para a determinação de carboidratos em nível de 10-100 ng/mL em efluentes aquosos provenientes de aterros sanitários. [De A. Meyer, C. Raba e K. Fischer, "Ion-Pair HPLC Determination of Sugars, Amino Sugars and Uronic Acids", *Anal. Chem.* **2001**, 73, 2377.]

A cromatografia de par iônico é mais complexa que a cromatografia de fase reversa, pois o equilíbrio entre o surfactante e a fase estacionária é lento, a separação é mais sensível às variações de temperatura e de pH, e a concentração do surfactante afeta a separação. O metanol é o solvente orgânico preferido, pois os surfactantes iônicos são mais solúveis em misturas água/metanol, que em misturas acetonitrila/água. Estratégias para o desenvolvimento de um método semelhante ao esquema na Figura 24-27, variam o pH e a concentração do surfactante, mantendo constantes a concentração de metanol e a temperatura.¹⁰ Devido ao lento equilíbrio do surfactante com a fase estacionária, a eluição por gradiente não é recomendada na cromatografia de par iônico. Muitos reagentes de par iônico têm absorção significativa no ultravioleta, o que torna problemática a detecção de analitos no ultravioleta. Fases estacionárias da fase reversa com um *grupo polar fixado* (Seção 24-1) são uma possível alternativa à cromatografia de par iônico para compostos polares.

25-3 Cromatografia de Exclusão Molecular

Na cromatografia de exclusão molecular (também conhecida como *exclusão por tamanho*, *filtração em gel* ou *cromatografia de permeação em gel*), as moléculas são separadas de acordo com o seu tamanho.¹¹ As moléculas pequenas penetram nos poros da fase estacionária, mas as moléculas maiores não (Figura 22-6). Como as moléculas menores têm que passar através de um volume efetivamente maior, *as moléculas maiores são eluídas primeiro* (Figura 25-14). Esta técnica é amplamente utilizada em bioquímica para a purificação de macromoléculas.

Sais com baixa massa molecular (ou qualquer molécula pequena) podem ser removidos de soluções de moléculas grandes por filtração em gel, pois as moléculas maiores são eluídas primeiro. Essa técnica, chamada *dessalinização*, é útil para promover mudanças na composição do tampão de uma solução de macromoléculas.

A Equação de Eluição

O volume *total* da fase móvel em uma coluna cromatográfica é V_m , que inclui o solvente presente dentro e fora das partículas de gel. O volume da fase móvel *fora* das partículas de gel é chamado geralmente de **volume morto**, V_o . O volume *dentro* das partículas é, portanto, $V_m - V_o$. A grandeza $K_{méd}$ (leia-se “K médio”) é definida como

$$K_{méd} = \frac{V_r - V_o}{V_m - V_o} \quad (25-6)$$

onde V_r é o volume de retenção para um soluto. Para uma molécula grande que não penetra no gel, $V_r = V_o$ e $K_{méd} = 0$. Para uma molécula pequena que consegue penetrar livremente no gel, $V_r = V_m$ e $K_{méd} = 1$. As moléculas com tamanho intermediário penetram apenas em alguns poros do gel, mas não em outros, de modo que $K_{méd}$ se encontra entre 0 e 1. Idealmente, a penetração no gel é o único mecanismo pelo qual as moléculas são retidas neste tipo de cromatografia. Na realidade, sempre existe alguma adsorção e, por isso, $K_{méd}$ pode ser maior que 1.

O volume morto é determinado pela passagem de uma molécula grande inerte através da coluna.¹² Seu volume de eluição é definido como V_o . O produto Blue Dextran 2000, um corante azul com massa molecular 2×10^6 é uma das substâncias mais usadas para esta finalidade. O volume V_m pode ser calculado a partir da medida do volume de gel da coluna obtido por grama de gel seco. Por exemplo, 1 g de Sephadex G-100 seco produz de 15 a 20 mL de volume de gel, quando é expandido com solução aquosa. A fase sólida ocupa apenas ~1 mL do volume de gel, de modo que V_m vale de 14 a 19 mL, ou 93-95 % do volume total da coluna de gel. Fases sólidas diferentes produzem uma extensa variedade de volumes de gel quando expandidas com solvente.

Fases Estacionárias¹³

Os géis para as colunas capilares de exclusão molecular em escala preparativa incluem o Sephadex (Tabela 25-4), cuja estrutura é vista na Figura 25-2, e o Bio-Gel P, que é uma poliácridamida com ligações cruzadas feitas pela *N,N'*-metilenobisacrilamida (Figura 25-15). Os menores tamanhos de poro em géis com alto grau de ligações cruzadas excluem moléculas com pesos moleculares ≥ 700 , enquanto os maiores tamanhos de poro excluem moléculas com massas moleculares $\geq 10^8$. Quanto menor for o tamanho de partícula do gel, maior será a resolução obtida e menor será a vazão da coluna. Empacotamentos de CLAE hidrofílicos para exclusão molecular são feitos de poli(álcool vinílico), poliacri-

As moléculas grandes passam mais rapidamente através da coluna do que as moléculas menores.

Filtração em gel: geralmente se refere à fase estacionária hidrofílica e eluente aquoso.

Permeação em gel: geralmente se refere à fase estacionária hidrofóbica e eluente orgânico.

Na exclusão puramente molecular, todas as moléculas são eluídas entre $K_{méd} = 0$ e $K_{méd} = 1$.

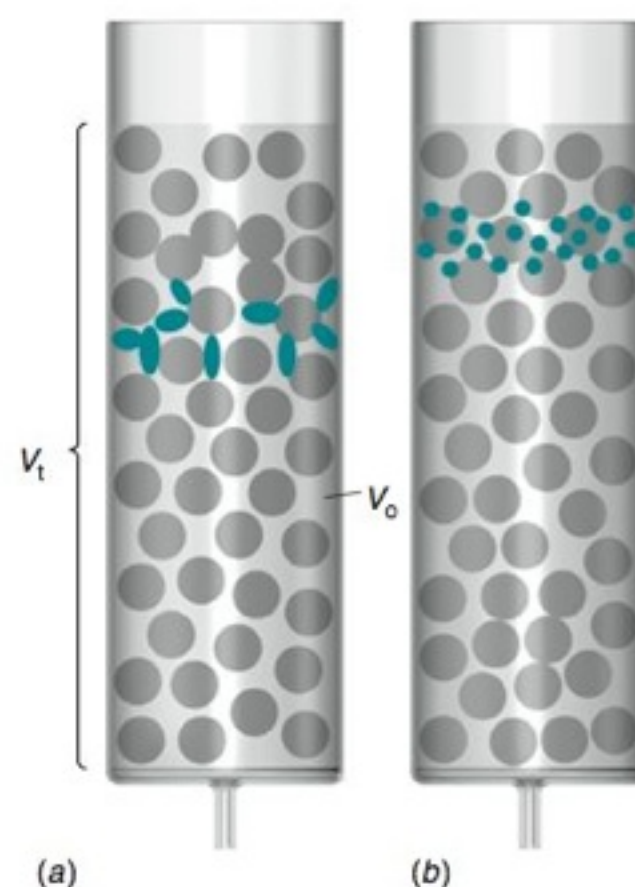


FIGURA 25-14 (a) As moléculas grandes não conseguem penetrar nos poros da fase estacionária. Elas são eluídas por um volume de solvente igual ao volume da fase móvel. (b) As moléculas pequenas, que são encontradas no interior ou no exterior do gel, precisam de um volume maior para a sua eluição. V_t é o volume total da coluna ocupado pelo gel e o solvente. V_o é o volume da fase móvel no exterior das partículas de gel. V_m é o volume total do solvente dentro e fora das partículas de gel.

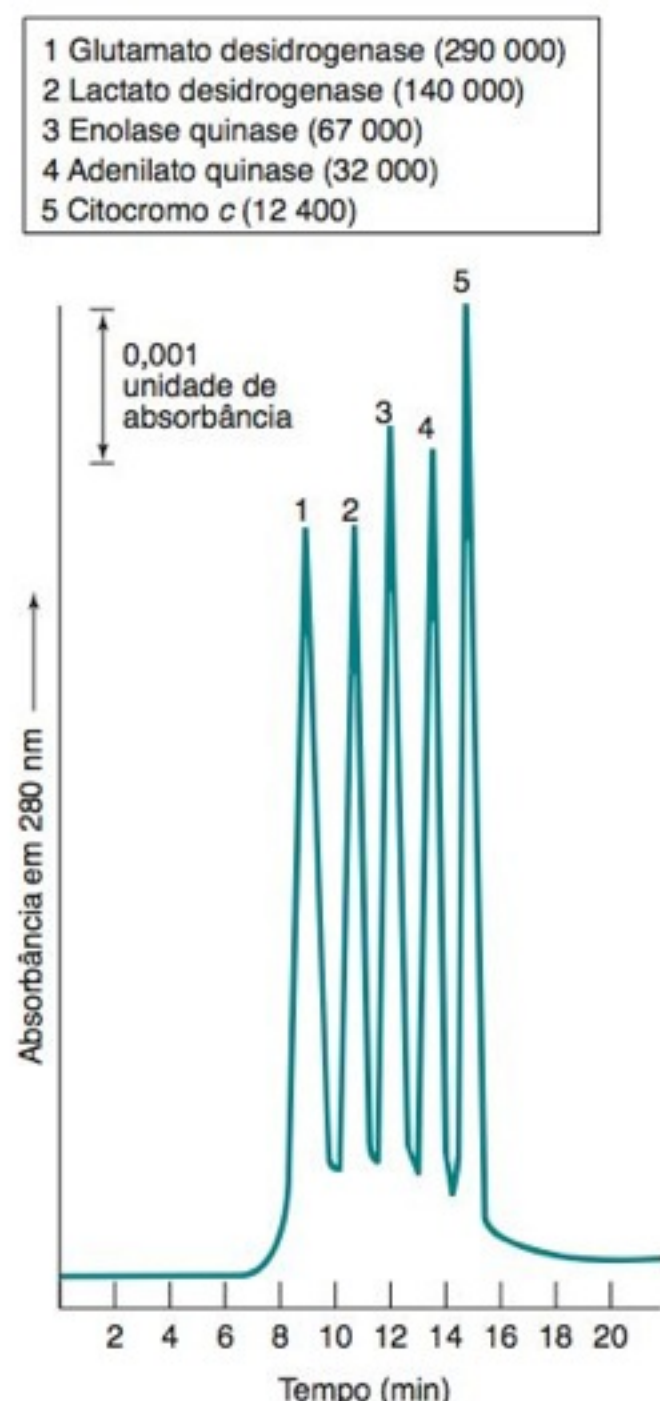


FIGURA 25-16 Separação de proteínas por cromatografia de exclusão molecular com uma coluna TSK 3000SW. [Cortesia de Varian Associates, Palo Alto, CA.]

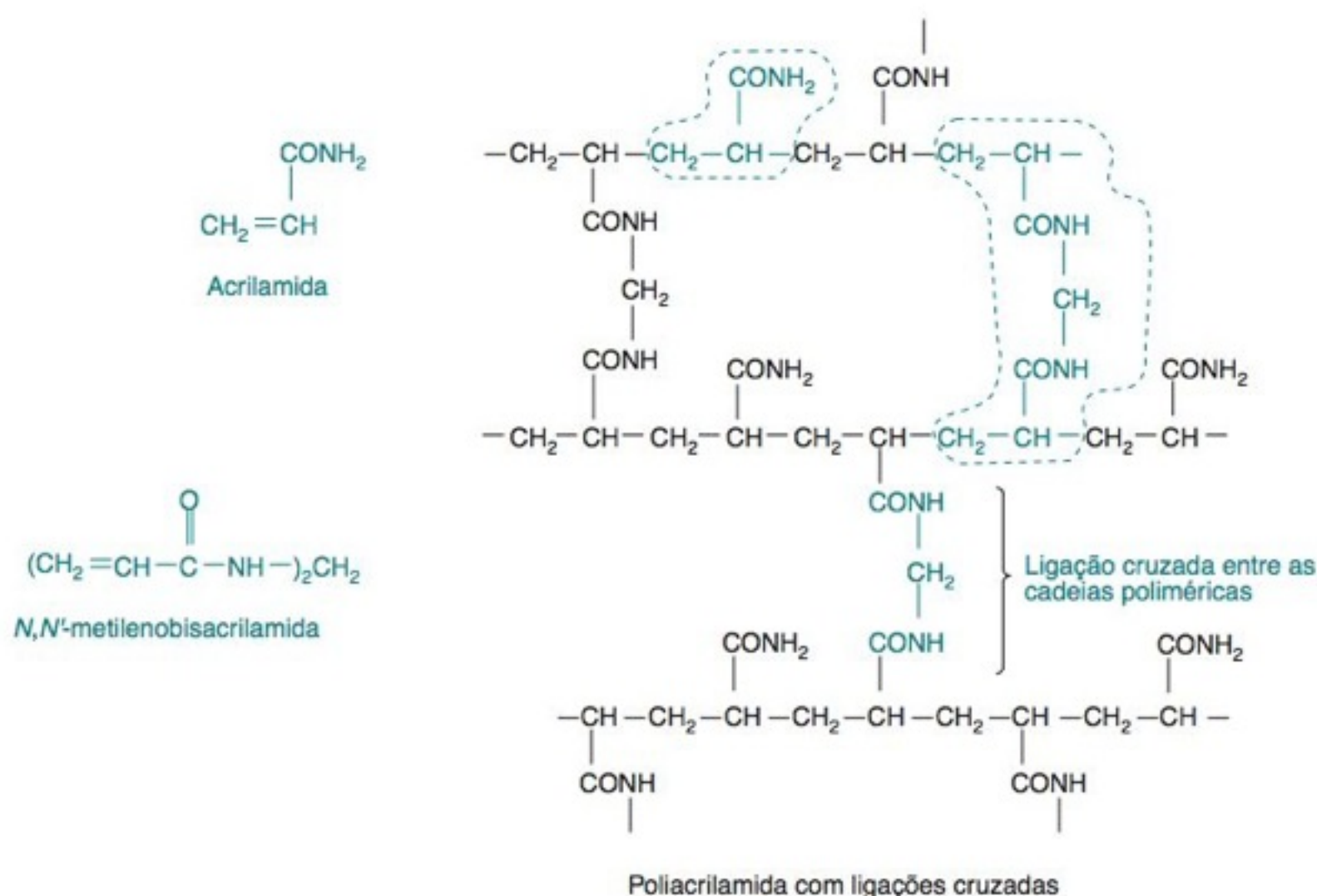


FIGURA 25-15 Estrutura da poliacrilamida.

lamida e poliestireno sulfonado. Sílica (Tabela 25-4) com tamanho de poro controlado fornece 10 000-16 000 placas por metro. A sílica é recoberta com uma fase hidrofílica para minimizar adsorção do soluto. Uma resina de poliéter hidroxilado com um tamanho de poro bem definido pode ser usada ao longo da faixa de pH de 2-12, enquanto as fases de sílica geralmente não podem ser usadas acima de pH 8. Partículas com tamanhos de poro diferentes podem ser misturadas para fornecer uma faixa maior de separação por tamanho molecular.

Para a CLAE de polímeros hidrofóbicos, encontram-se disponíveis esferas de poliestireno com ligações cruzadas, com tamanhos de poro na faixa de 5 nm até centenas de nanômetros. Partículas com 5 µm de diâmetro produzem uma separação equivalente a cerca de 80 000 pratos por metro de comprimento de coluna.

Determinações de Massa Molecular

A filtração em gel é usada principalmente para separar moléculas com massas moleculares significativamente diferentes (Figura 25-16). Para cada fase estacionária, construímos uma curva de calibração através de um gráfico de $\log(\text{massa molecular})$ versus volume de eluição (Figura 25-17). Podemos estimar a massa molecular de uma substância desconhecida comparando seu volume de eluição com os volumes de eluição de padrões. Entretanto, temos que ser cuidadosos na interpretação dos resultados, pois moléculas com a mesma massa molecular, mas formas diferentes exibem características de eluição diferentes. Para as proteínas, é importante usarmos uma força iônica suficientemente alta (> 0,05 M) para eliminar a adsorção eletrostática do soluto em sítios ocasionalmente carregados no gel.

TABELA 25-4 Meios de exclusão molecular representativos

Filtração em gel em colunas capilares		Sílica TSK SW para CLAE	
Nome	Faixa de fracionamento para as proteínas globulares (Da)	Nome	Faixa de fracionamento para as proteínas globulares (Da)
Sephadex G-10	até 700	G2000SW	500–60 000
Sephadex G-25	1 000–5 000	G3000SW	1 000–300 000
Sephadex G-50	1 500–30 000	G4000SW	5 000–1 000 000
Sephadex G-75	3 000–80 000	G5000SW	>1 500 000
Sephadex G-100	4 000–150 000		
Sephadex G-200	5 000–600 000		

NOTA: Sephadex é fabricada por GE Amersham Biosciences. Sílica TSK SW é fabricada por Tosoh Corp.

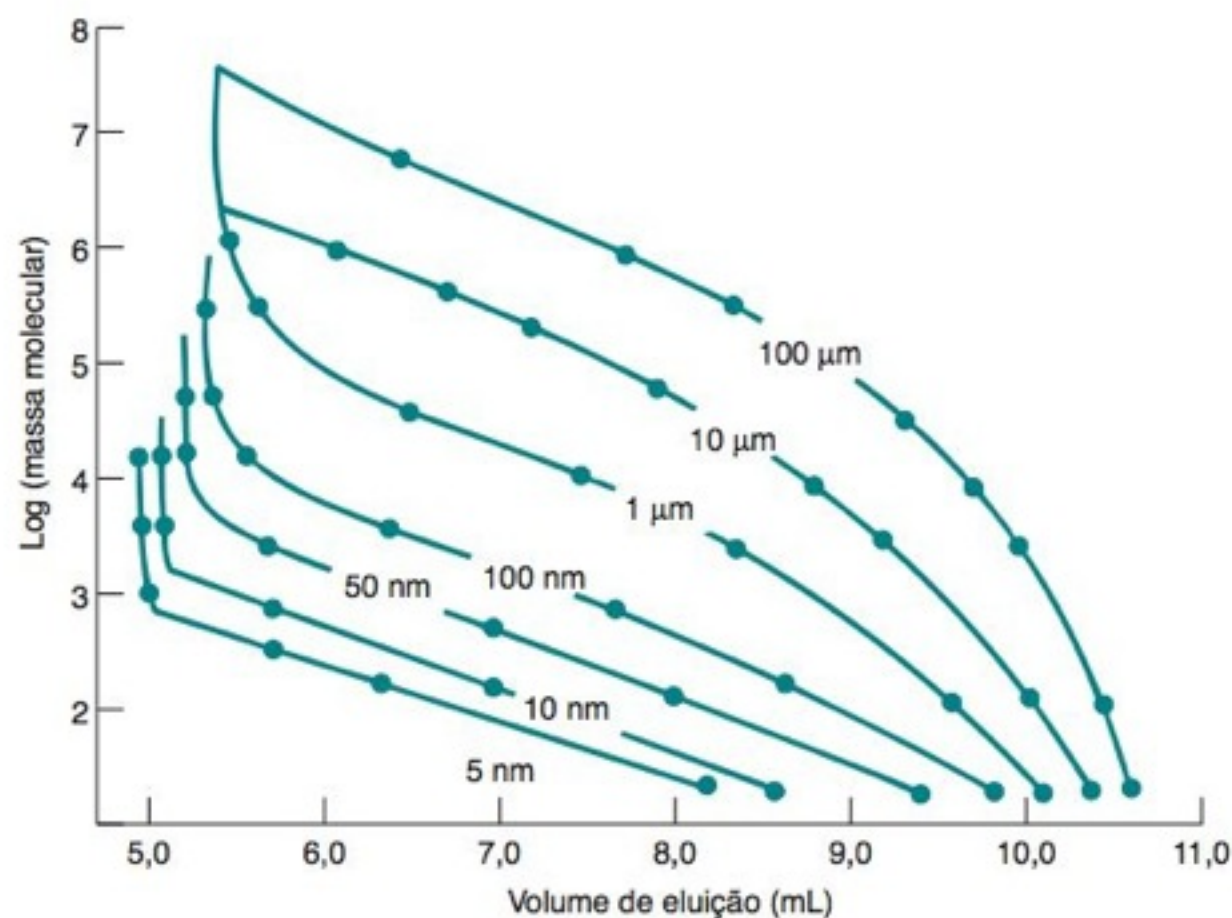


FIGURA 25-17 Gráfico de calibração de massa molecular para poliestireno em uma coluna de exclusão molecular Beckman μ Spherogel ($0,77 \times 30$ cm). O tamanho de poro da resina se situa na faixa de 5 nm a 100 μ m. [Cortesia de Anspec Co., Ann Arbor, MI.]

Nanopartículas podem ser separadas por cromatografia de exclusão molecular do mesmo modo com que proteínas são separadas. A Figura 25-18 mostra a relação entre o tamanho medido e o tempo de retenção de *pontos quânticos* de CdSe. Estes últimos são partículas contendo $\sim 2\,000$ unidades de CdSe em um núcleo denso e cristalino recoberto por grupos alquilaíós (RS) no Cd e por grupos trialkilfosfina (R_3P) no Se. Pontos quânticos são úteis porque o comprimento de onda de sua emissão no visível depende de seus tamanhos. O tamanho da partícula do ponto quântico é controlado durante a sua síntese pelo tempo de reação ou outras condições. Pontos quânticos com diferentes tamanhos podem ser usados como marcadores espectroscópicos em experimentos biológicos.¹⁴

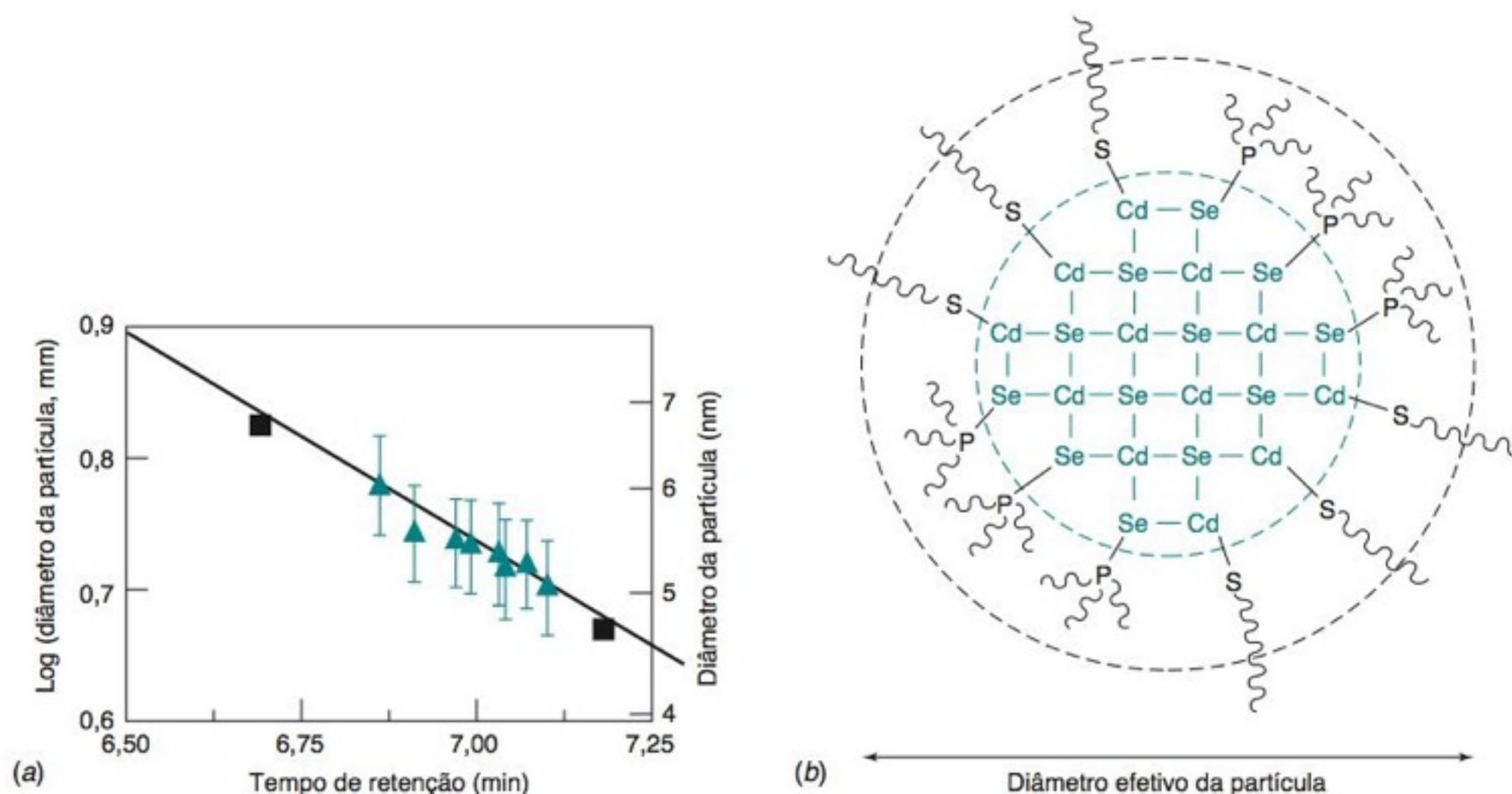


FIGURA 25-18 Pontos quânticos de CdSe maiores são eluídos antes dos pontos quânticos menores em cromatografia de exclusão por tamanho pela trioctilfosfina 0,1 M em tolueno, a 1,0 mL/min, em uma coluna de $7,5 \times 300$ mm de poliestireno com ligações cruzadas, de tamanho de poro de 100 nm, do tipo PLgel Polymer Labs de 5 μ m. Os triângulos são CdSe e os quadrados são padrões de calibração de poliestireno. O tamanho do núcleo de CdSe foi medido em um microscópio eletrônico de transmissão e o tamanho da cobertura de 1-dodecanotiol (0,123 nm) foi adicionado ao raio. [Dados de K. M. Krueger, A. M. Al-Somali, J. C. Falkner e V. L. Colvin, "Characterization of Nanocrystalline CdSe by Size Exclusion Chromatography", *Anal. Chem.* **2005**, 77, 3511.]

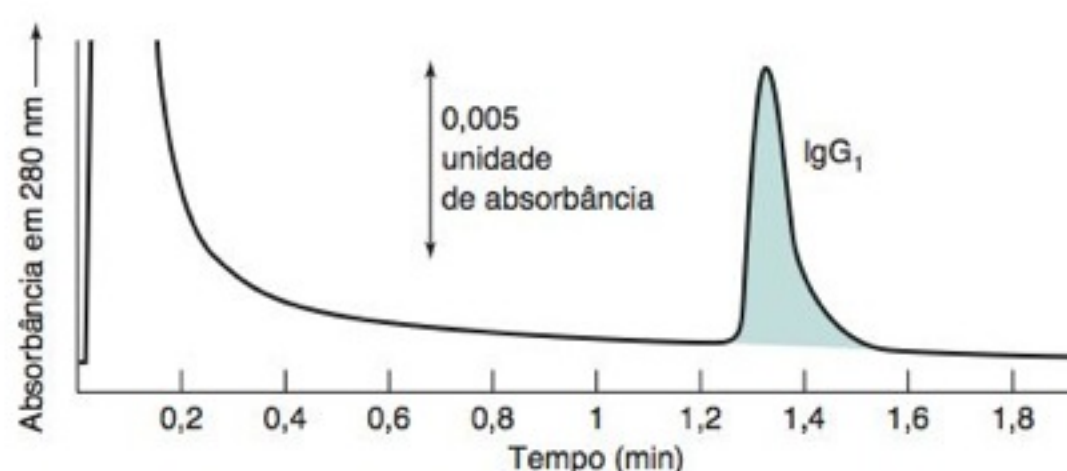
25-4 Cromatografia de Afinidade

A **cromatografia de afinidade** é usada para isolar um único composto a partir de uma mistura complexa. A técnica se fundamenta na ligação específica entre um composto e a fase estacionária (Figura 22-6). Quando a amostra passa pela coluna, somente um soluto se liga à fase estacionária. Após uma lavagem da coluna, retirando todas as outras substâncias presentes, o soluto ligado é eluído mudando-se uma condição, como o pH ou a força iônica do meio, de modo a enfraquecer sua ligação com a fase estacionária. A cromatografia de afinidade é especialmente útil em bioquímica e é baseada nas interações específicas entre enzimas e substratos, anticorpos e antígenos ou receptores e hormônios.

A Figura 25-19 mostra o isolamento da proteína imunoglobulina G (IgG) por cromatografia de afinidade em uma coluna contendo a *proteína A* covalentemente ligada. A proteína A se liga a uma região específica da IgG em pH $\geq 7,2$. Quando uma mistura bruta, contendo IgG e outras proteínas, passou através da coluna em pH 7,6, todos os constituintes da mistura, exceto a IgG, foram eluídos durante 0,3 min. Após 1 min, o pH do eluente foi diminuído para 2,6 e a IgG foi eluída, em forma pura, em 1,3 min.

Isômeros ópticos de um determinado medicamento podem ter efeitos terapêuticos completamente diferentes. A cromatografia de afinidade pode ser usada para isolar isômeros ópticos individuais para testes de medicamentos.¹⁵ O possível medicamento mostrado na margem possui dois átomos de carbono quirais, indicados na figura pelos pontos escuros. Com as duas possíveis geometrias em cada ponto, existem quatro estereoisômeros. A mistura dos isômeros foi covalentemente anexada a uma proteína e injetada em ratos, com o objetivo de gerar uma mistura de anticorpos para todos os estereoisômeros. Os anticorpos são produzidos nas células B no baço. Uma célula B produz somente um tipo de anti-

FIGURA 25-19 Purificação do anticorpo monoclonal IgG por cromatografia de afinidade em uma coluna de $0,46 \times 5$ cm contendo a proteína A covalentemente ligada ao suporte polimérico. As outras proteínas na amostra são eluídas de 0 a 0,3 minutos em pH 7,6. Quando o pH do eluente é diminuído para 2,6, a IgG é liberada da proteína A e emerge da coluna. [De B. J. Compton e L. Kreilgaard, "Chromatographic Analysis of Therapeutic Proteins", *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1175A.]



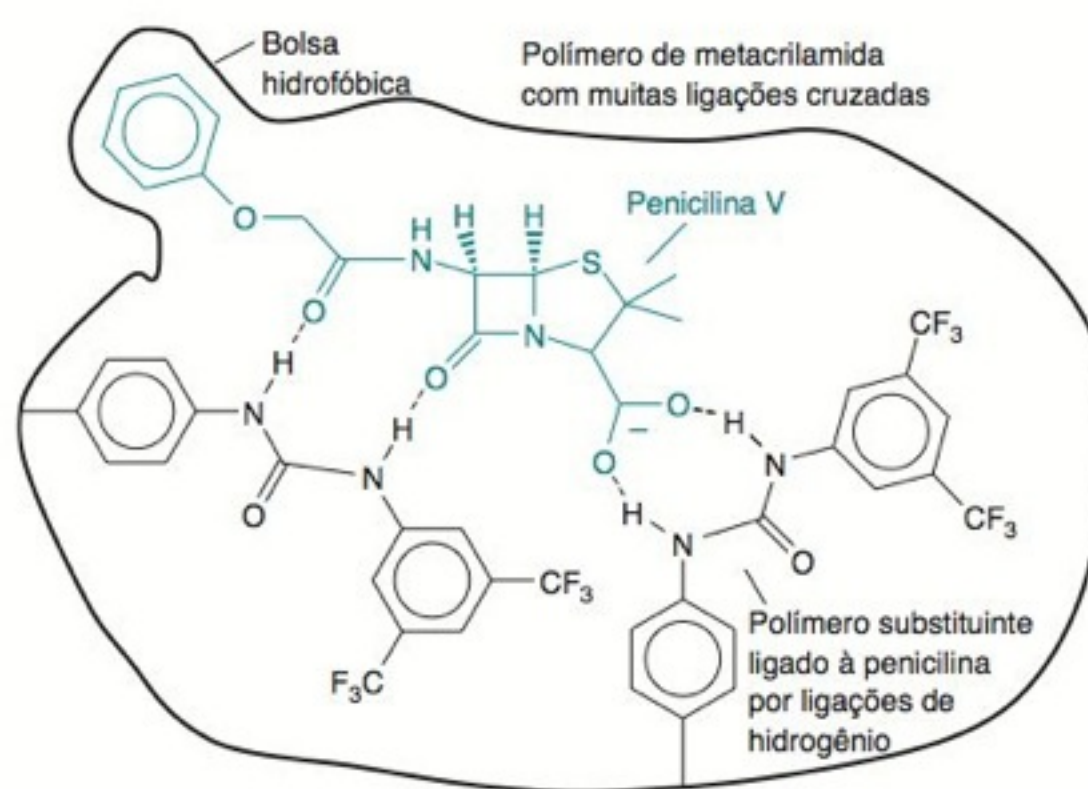
BOXE 25-2 Impressão de Moléculas¹⁶

Um **polímero impresso molecularmente** é um polímero polimerizado na presença de uma molécula modelo, para a qual os componentes do polímero têm alguma afinidade. Quando o modelo é removido, o polímero está "impresso" com a forma do modelo, tendo grupos funcionais complementares que podem se ligar ao modelo. O modelo pode ser o analito de interesse, mas é melhor usar uma molécula relacionada estruturalmente de modo que o modelo residual no polímero não dê resultados falsos positivos quando o polímero é utilizado. O polímero impresso pode ser usado como uma fase estacionária na cromatografia de afinidade ou como um elemento de reconhecimento em um sensor químico.

Um polímero impresso molecularmente pode ser usado para coletar e pré-concentrar antibióticos à base de penicilina das águas de rios para análise. A figura neste box mostra a estrutura conceitual de uma bolsa de polímero formada quando monômeros são polimerizados com penicilina G como modelo. Após a remoção da penicilina G pela lavagem com metanol e ácido clorídrico, a bolsa retém sua forma e a disposição dos grupos funcionais para se ligarem a moléculas semelhantes, como a penicilina V, mostrada em cores.

Quando a água de um rio contaminada com níveis de 30 ppb de oito diferentes variantes de penicilina passou através de uma coluna contendo um polímero impresso, 90-99% de seis das penicilinas foram retidas pela coluna. Duas variantes de penicilina

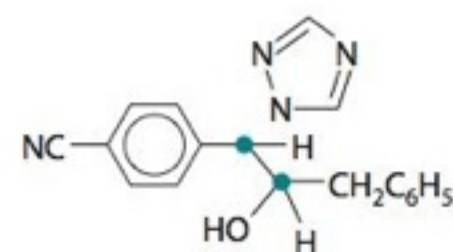
não se ligaram tão bem. As penicilinas retidas pela coluna foram eluídas por um pequeno volume de hidrogenossulfato de tetrabutilamônio 0,05 M em metanol e analisadas por CLAE.



Estrutura conceitual de uma bolsa em um polímero impresso para se ligar a derivados da penicilina. [De J. L. Urraca, M. C. Moreno-Bondi, A. J. Hall e B. Selbergren, "Direct Extraction of Penicillin G and Derivatives from Aqueous Samples Using a Stoichiometrically Imprinted Polymer", *Anal. Chem.* **2007**, 79, 695.]

corpo. Através do isolamento de células B individuais é possível isolar o gene do anticorpo para cada estereoisômero. O gene pode ser transplantado para células de *E. coli* para a produção em massa de um único tipo de anticorpo, chamado de *anticorpo monoclonal*. Quando a mistura de estereoisômeros é passada em uma coluna na qual apenas um tipo de anticorpo foi anexado, somente um dos quatro estereoisômeros será retido. Abaixando-se o pH, o isômero retido é eluído em sua forma pura.

O Boxe 25-2 mostra como *polímeros impressos molecularmente* podem ser utilizados como meio de afinidade. Os *aptâmeros* (Seção 18-5) são outra classe de compostos úteis cromatograficamente com alta afinidade por um alvo selecionado.¹⁷



25-5 Cromatografia de Interação Hidrofóbica

Substâncias hidrofóbicas repelem a água, e suas superfícies não são molhadas pela água. Uma proteína pode ter regiões *hidrofílicas* que a fazem solúvel em água e regiões *hidrofóbicas* capazes de interagir com uma fase cromatográfica estacionária hidrofóbica. Concentrações elevadas de sulfato de amônio provocam a *precipitação* da proteína da solução. Sais de fosfato e sulfato de amônio, sódio e potássio diminuem a solubilidade das proteínas em água. Sais de tiocianato, iodato e perclorato têm o efeito oposto de dissolver proteínas.

A **cromatografia de interação hidrofóbica** é usada principalmente na purificação de proteínas. Uma fase estacionária comum mostrada na Figura 25-20 tem grupos hidrofóbicos fenila ou alquila ligados ao gel de agarose (um polissacarídeo) cujo tamanho dos poros é grande o suficiente para as proteínas entrarem. Quando a solução proteica com uma alta concentração de sulfato de amônio (como 1 M) é aplicada à coluna, o sal induz a proteína a se ligar à superfície hidrofóbica da fase estacionária. Então um gradiente de *concentração decrescente de sal* é aplicado para *aumentar* a solubilidade das proteínas na água e eluí-las da coluna.

25-6 Fundamentos da Eletroforese Capilar^{20,21}

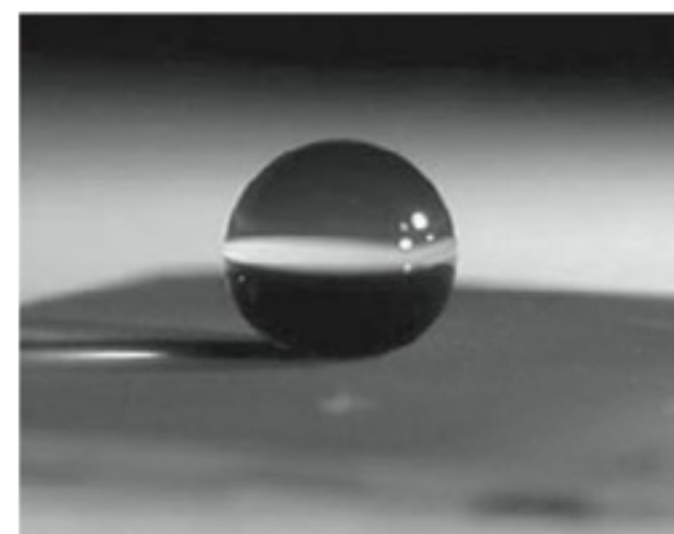
Em 2007, mais de 200 pessoas ao receber o anticoagulante *heparina* sofreram reações alérgicas agudas e morreram.²² A heparina é uma mistura complexa de polissacarídeos com grupos sulfato substituídos que têm massas moleculares de 2 a 50 kDa e são isoladas do intestino do porco. Tão logo o problema foi reconhecido em janeiro de 2008, os distribuidores americanos recolheram os produtos à base de heparina e a U.S. Food and Drug Administration iniciou uma investigação. A heparina é administrada milhares de vezes diariamente para controlar as condições ameaçadoras à vida, logo era necessário um imediato entendimento e solução para o problema.

Quando exposta à enzima heparinase, a heparina se quebra em unidades de dissacarídeo. A heparina corrompida contém 20 a 50% de componentes macromoleculares que não reagem com a heparinase. A *eletroforese capilar* mostrou ser a ferramenta de escolha para observar dois contaminantes (Figura 25-21).²³ Um era o sulfato de dermatan, que se sabia não causar reações alérgicas. O outro foi identificado por ressonância magnética nuclear como o sulfato de condroitina supersulfatada. Um estudo com animais mostrou que o sulfato de condroitina supersulfatada causava a reação alérgica. Em março de 2008, as mortes pela heparina contaminada cessaram e regulamentos emergenciais foram criados para incorporar a eletroforese capilar e a ressonância magnética nuclear nos testes necessários à heparina importada pelos Estados Unidos. A heparina contaminada tinha sido preparada na China. O sulfato de condroitina supersulfatado pode ter sido adicionado porque tem atividade anticoagulante e custa menos que a heparina.

Eletroforese é a migração dos íons em solução sob a influência de um campo elétrico. A técnica foi estabelecida na década de 1930 pelo químico biofísico sueco A. Tiselius, que recebeu o prêmio Nobel em 1948 pelo seu trabalho em eletroforese e pelas “descobertas sobre a natureza complexa das proteínas do soro”.

Na **eletroforese capilar**, mostrada na Figura 25-22, uma diferença de potencial elétrico de ~30 kV separa os componentes de uma solução dentro de um tubo capilar de sílica (SiO₂) fundida, que tem 50 cm de comprimento e possui um diâmetro interno de 25-75 µm. Íons diferentes possuem *mobilidades* diferentes e, portanto, migram através do capilar com velocidades diferentes.²⁵ Modificações deste experimento descritas mais adiante permitem que moléculas neutras, assim como íons, sejam separadas. A eletroforese pode separar células inteiras para o diagnóstico médico e detecção de contaminação de alimentos.²⁶ A eletroforese pode analisar células isoladas, núcleos, vesículas ou mitocôndrias.²⁷ Ensaaios de enzimas em células isoladas têm limite de detecção no nível do zeptomol (10⁻²¹ mol).²⁸

A eletroforese capilar fornece uma resolução sem precedentes. Quando fazemos cromatografia em uma coluna empacotada, o alargamento dos picos é decorrente dos três mecanismos descritos pela equação de van Deemter (22-33): caminhos múltiplos de fluxo,



A água não *molha* uma superfície hidrofóbica feita de nanotubos de carbono, de modo que uma gota permanece praticamente esférica. A gota seria achatada sobre uma superfície hidrofílica, tal como o vidro. [Cortesia de Karen Gleason, Massachusetts Institute of Technology.¹⁸]

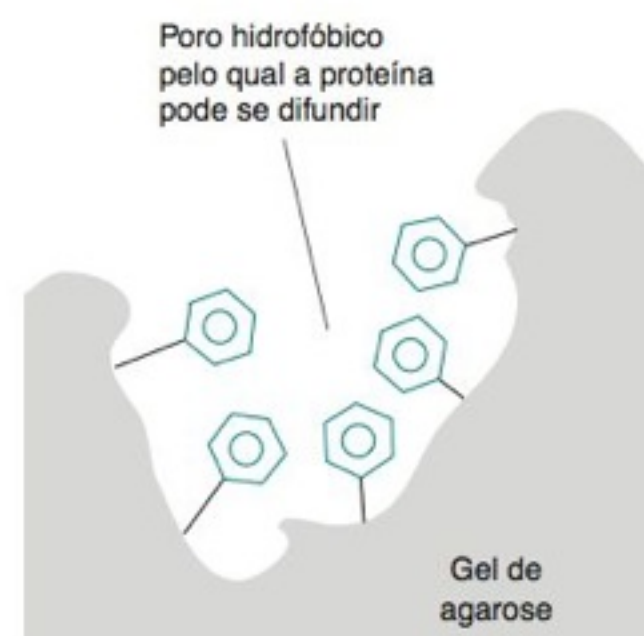


FIGURA 25-20 A fase estacionária para a cromatografia de interação hidrofóbica tem ~10-20% de grupos fenila ou alquila ligados por unidade de volume como uma fase estacionária de fase reversa.

Os cátions são atraídos para o terminal negativo (o catodo).
Os ânions são atraídos para o terminal positivo (o anodo).

(Outras fontes de alargamento em sistemas reais são mencionadas adiante.) A eletroforese capilar corresponde, rotineiramente, a uma faixa entre 50 000 a 500 000 pratos teóricos (Figura 25-23), que é um desempenho uma ordem de grandeza melhor do que a cromatografia convencional.

Eletroforese

Quando um íon com carga q (medida em coulombs) é colocado em um campo elétrico E (V/m), a força que atua sobre o íon é qE (newtons). Em solução, a força de atrito retardadora é $f u_{ef}$, onde u_{ef} é a velocidade do íon e f é o *coeficiente de atrito*. O subscrito “ef” refere-se à “eletroforese”. O íon alcança rapidamente velocidade constante, quando a força de aceleração é igual à força de atrito:

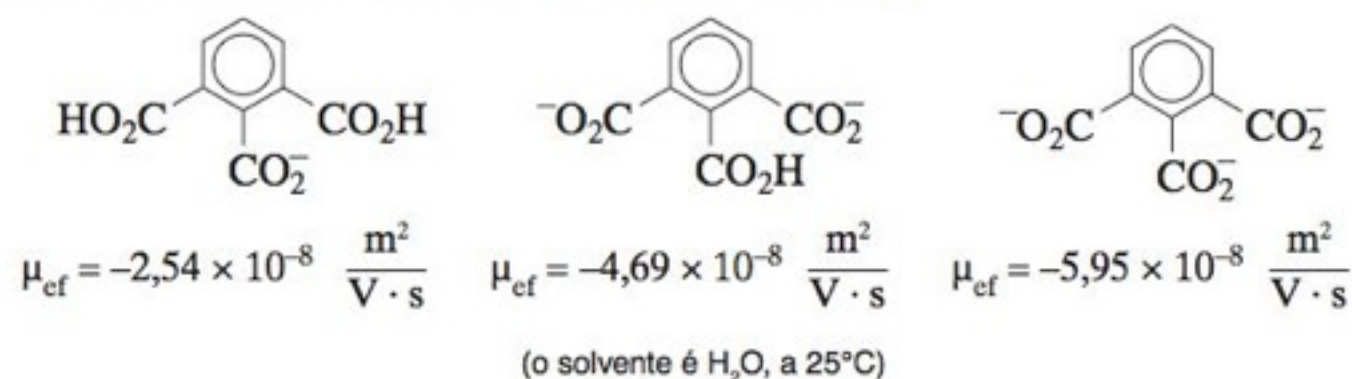
$$\begin{array}{c} + \\ + \\ + \end{array} \left| \begin{array}{c} \leftarrow f u_{ef} \\ \oplus \\ \rightarrow qE \end{array} \right| \begin{array}{c} - \\ - \\ - \end{array} \quad \begin{array}{c} qE \\ \text{Força de} \\ \text{aceleração} \end{array} = \begin{array}{c} f u_{ef} \\ \text{Força de} \\ \text{atrito} \end{array}$$

Mobilidade eletroforética:

$$u_{ef} = \frac{q}{f} E \equiv \mu_{ef} E \quad (25-8)$$

↑
Mobilidade eletroforética

A **mobilidade eletroforética** (μ_{ef}) é a constante de proporcionalidade entre a velocidade do íon e a intensidade do campo elétrico. A mobilidade é diretamente proporcional à carga do íon e inversamente proporcional ao coeficiente de atrito. Para moléculas de tamanho semelhante, o módulo da mobilidade aumenta com a carga:



Para uma partícula esférica de raio r movendo-se através de um fluido de *viscosidade* η , o coeficiente de atrito (f) é dado por:

Equação de Stokes: $f = 6\pi\eta r \quad (25-9)$

Como a mobilidade é q/f , quanto maior o raio, menor a mobilidade. Embora a maioria das moléculas não seja esférica, a Equação 25-9 define um *raio hidrodinâmico* efetivo, considerando-se a molécula como se fosse esférica, a partir da sua mobilidade observada.

Eletrosmose

A parede interna de um capilar de sílica fundida é revestida com grupos silanol (Si—OH) com uma carga negativa (Si—O[−]) acima de pH 3. A Figura 25-24a mostra a *dupla camada elétrica* (Boxe 16-3) na parede do capilar. A dupla camada elétrica é constituída de cargas negativas fixadas na parede e de excesso de cátions perto da parede. Uma camada imóvel de cátions, fortemente adsorvidos, adjacentes à superfície negativa, neutraliza parcialmente a carga negativa. A carga negativa restante é neutralizada pelo excesso de cátions móveis solvatados na *parte difusa da dupla camada*, localizada na solução próxima à parede. A espessura da parte difusa da dupla camada se situa na faixa próxima a ~10 nm quando a força iônica do meio é 1 mM, e ~0,3 nm quando a força iônica é 1 M.

Na presença de um campo elétrico, os cátions são atraídos para o catodo e os ânions são atraídos para o anodo (Figura 25-24b). O excesso de cátions na parte difusa da dupla camada transfere o momento resultante na direção do catodo. Essa ação de bombeamento, chamada **eletrosmose** (ou *eletroendosmose*), é produzida pelos cátions solvatados na região de ~10 nm em relação às paredes, e cria um *fluxo eletrosmótico* uniforme em toda extensão da seção reta do capilar e da solução inteira, na direção do catodo (Figura 25-25a). Este comportamento contrasta fortemente com o de um *fluxo hidrodinâmico* produzido por uma diferença de pressão entre as extremidades de um capilar. No fluxo hidrodinâmico, o perfil de velocidade ao longo de uma seção transversal do fluido é parabólico; é mais

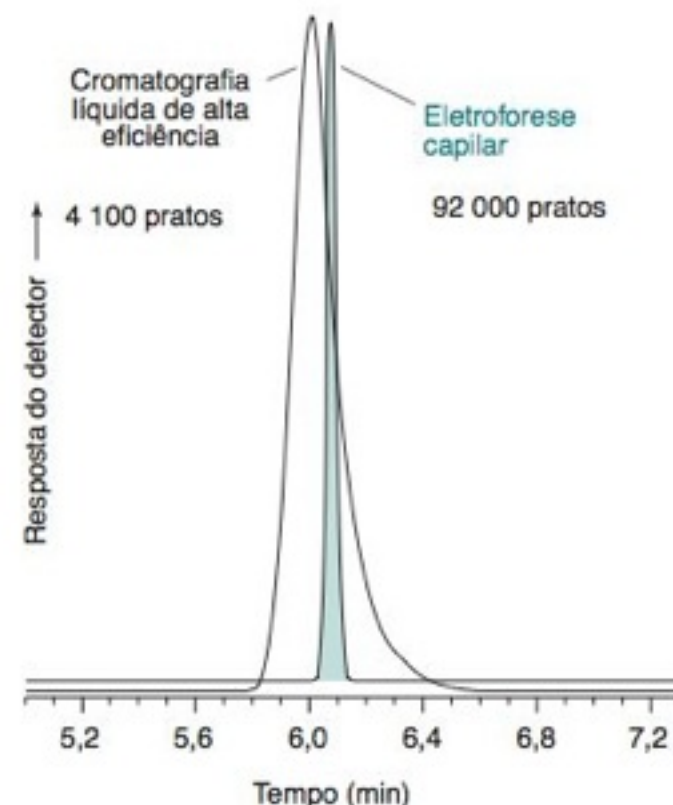


FIGURA 25-23 Comparação das larguras dos picos do álcool benzílico (C₆H₅CH₂OH) na eletroforese capilar e na CLAE. [De S. Fazio, R. Vivilecchia, L. Lesueur e J. Sheridan, *Am. Biotech. Lab.* Janeiro 1990, p. 10.]

O conceito de mobilidade foi anteriormente utilizado ao definirmos os potenciais de junção (Tabela 14-1).

A **viscosidade** mede a resistência ao escoamento em um fluido. As unidades são kg m^{−1} s^{−1}. Em relação à água, o xarope de bordo é muito viscoso e o hexano tem baixa viscosidade.

Os íons na parte difusa da dupla camada, adjacente às paredes do capilar, são os responsáveis pelo “bombeamento” que produz o fluxo eletrosmótico.

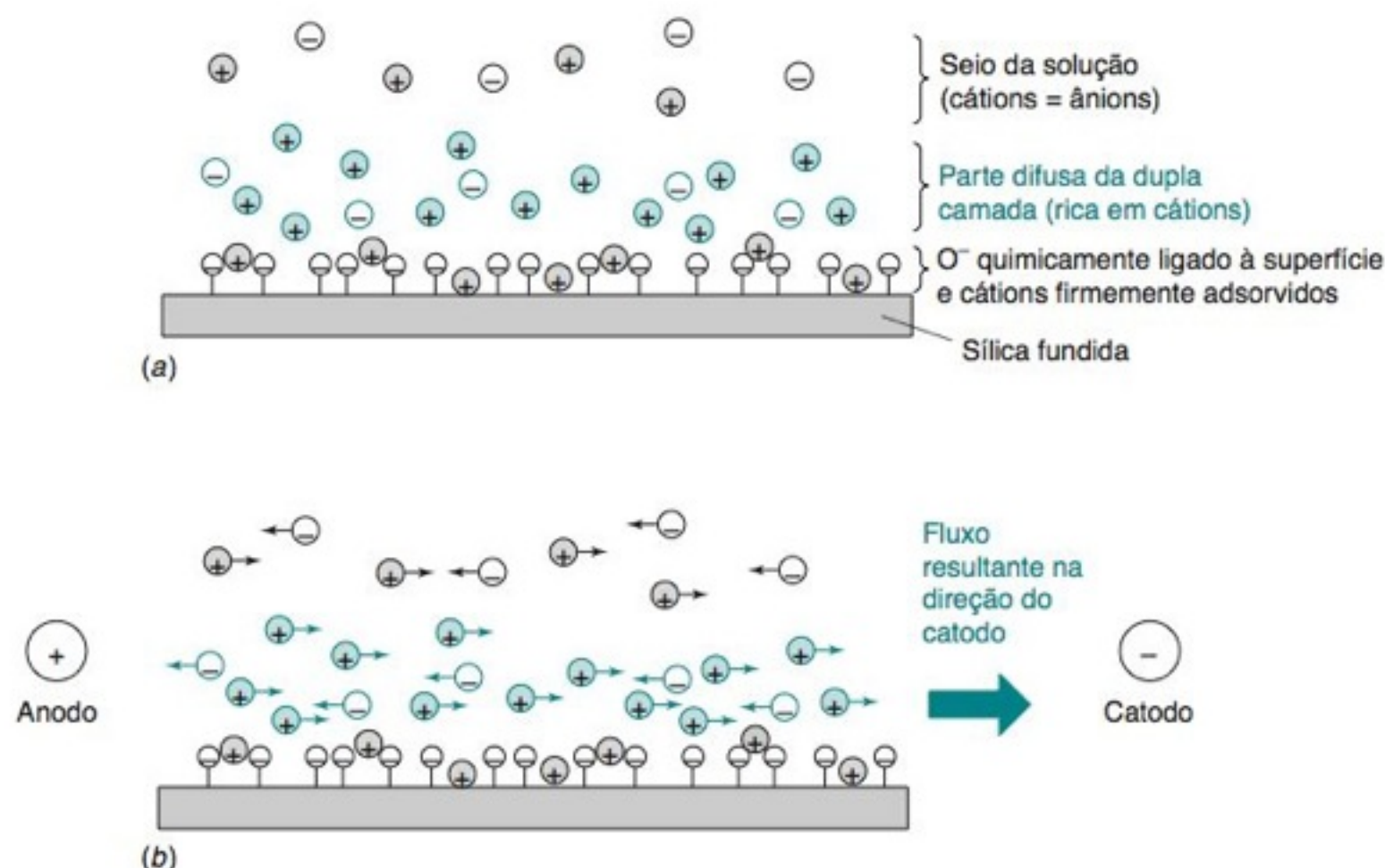


FIGURA 25-24 (a) Dupla camada elétrica criada pela superfície de sílica carregada negativamente e pelos cátions que se encontram próximos. (b) A predominância de cátions na parte difusa da dupla camada produz um fluxo eletrosmótico resultante na direção do catodo quando aplicamos um campo elétrico externo.

A velocidade eletrosmótica é medida adicionando-se à amostra uma molécula neutra, para a qual o detector responde.

$$\text{Velocidade eletrosmótica} = \frac{\text{distância entre o injetor e o detector}}{\text{tempo de migração da molécula neutra}}$$

Mobilidade eletrosmótica:

$$u_{eo} = \mu_{eo} E \quad (25-10)$$

↑
Mobilidade eletrosmótica
(unidades = m²/[V s])

A mobilidade eletrosmótica é diretamente proporcional à densidade de carga superficial na sílica e inversamente proporcional à raiz quadrada da força iônica do meio. A eletrosmose diminui em pH baixo ($\text{Si-O}^- \rightarrow \text{Si-OH}$ diminui a densidade de carga superficial) e em força iônica alta. Em pH 9, em tampão borato 20 mM, o fluxo eletrosmótico é ~2 mm/s. Em pH 3, o fluxo é reduzido de uma ordem de grandeza.

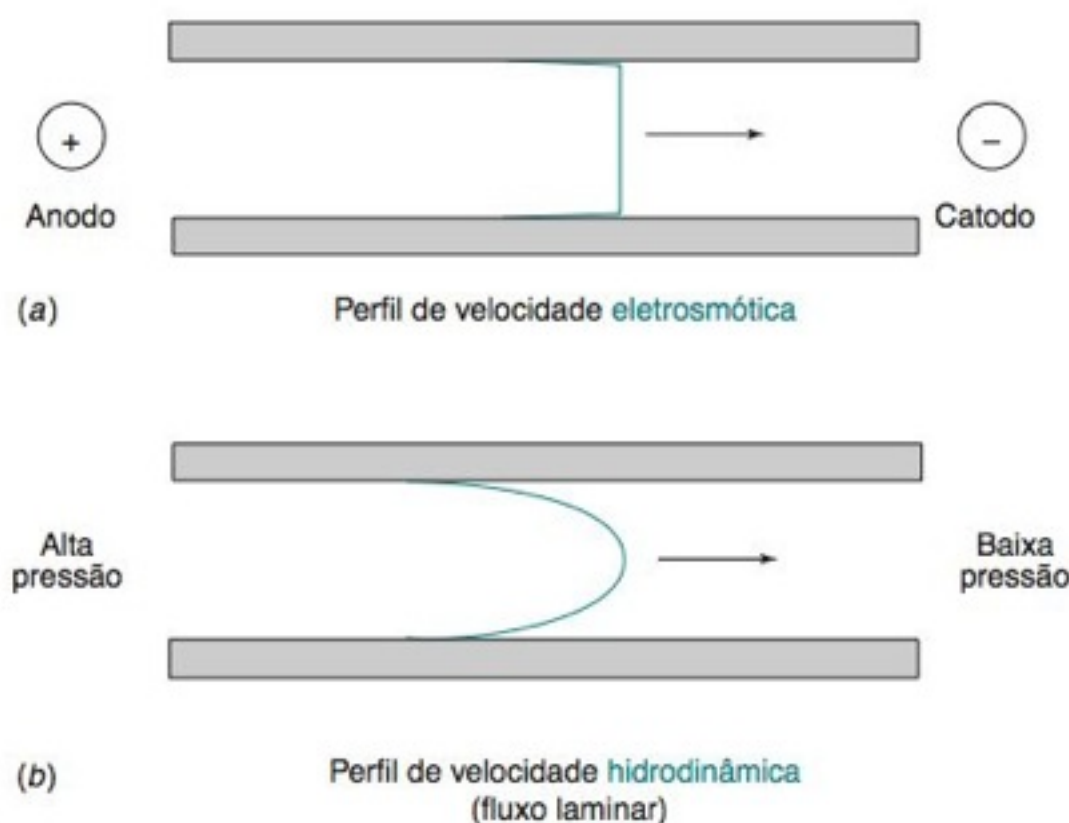


FIGURA 25-25 (a) A eletrosmose proporciona um fluxo uniforme em mais de 99,9% da seção transversal do capilar. A velocidade diminui imediatamente na área adjacente à parede do capilar, (b) Perfil parabólico da velocidade do *fluxo hidrodinâmico* (também chamado de *fluxo laminar*), com a maior velocidade no centro do tubo e velocidade zero nas paredes. Os perfis de velocidade observados experimentalmente são mostrados na Prancha 30 do Encarte em Cores.

O fluxo eletrosmótico uniforme contribui para a alta resolução da eletroforese capilar. Qualquer efeito que diminua a uniformidade cria um alargamento da banda e diminui a resolução. O fluxo de íons no capilar gera calor (chamado *aquecimento Joule*) a uma velocidade de I^2R joules por segundo, onde I é a corrente (A) e R a resistência da solução (ohms) (Seção 13-1). A maior parte do capilar na Figura 25-22 está em um compartimento termostaticado necessário para o controle da temperatura dentro do capilar.²⁹ Em condições normais, o canal central do capilar está 0,02 a 0,3 K mais quente do que a borda do canal. A viscosidade é menor na região mais quente, o que perturba o perfil eletrosmótico uniforme do fluido. O aquecimento Joule não é um problema sério em um tubo capilar com 50 μm de diâmetro, mas o gradiente de temperatura seria proibitivo se o diâmetro fosse ≥ 1 mm. Em alguns instrumentos, o capilar é resfriado para reduzir a condutividade elétrica da solução no interior do capilar e ajuda a evitar um aquecimento Joule descontrolado.

O capilar tem que ser suficientemente fino para dissipar o calor rapidamente. Os gradientes de temperatura perturbam o fluxo e reduzem a resolução.

Mobilidade

A *mobilidade aparente* (ou observada), μ_{ap} , de um íon é a soma da mobilidade eletroforética do íon mais a mobilidade eletrosmótica da solução.

Mobilidade aparente:

$$\mu_{ap} = \mu_{ef} + \mu_{eo} \quad (25-11)$$

Para um *cátion* do analito movendo-se na mesma direção do fluxo eletrosmótico, μ_{ef} e μ_{eo} têm o mesmo sinal, de modo que μ_{ap} é maior do que μ_{ef} . A eletroforese transporta os *ânions* na direção oposta à da eletrosmose (Figura 25-24b), de tal modo que, para os ânions, os dois termos na Equação 25-11 têm sinais opostos. Em pH neutro ou alto, a eletrosmose intensa transporta os ânions para o *catodo*, pois a eletrosmose geralmente é mais rápida do que a eletroforese. Em pH baixo, a eletrosmose é fraca e talvez os ânions nunca alcancem o detector. Se queremos separar ânions em pH baixo, devemos inverter a polaridade da corrente no instrumento, de modo a tornar o lado da amostra negativo e o lado do detector positivo.

A mobilidade aparente, μ_{ap} , de uma determinada espécie é a velocidade líquida, u_{liq} , da espécie dividida pelo valor do campo elétrico, E :

Mobilidade aparente:

$$\mu_{ap} = \frac{u_{liq}}{E} = \frac{L_d/t}{V/L_t} \quad (25-12)$$

onde L_d é o comprimento da coluna do ponto de injeção até o detector, L_t é o comprimento total da coluna de uma extremidade a outra, V é o potencial elétrico aplicado entre as duas extremidades e t é o tempo necessário para o soluto migrar do final da injeção até o detector. O fluxo eletrosmótico é medido pela adição à amostra de um soluto neutro, que absorve radiação ultravioleta, e medindo-se seu *tempo de migração* (t_{neutro}) até o detector.

Para se fazer análise quantitativa por eletroforese, necessita-se das *áreas de pico normalizadas*. A área de pico normalizada é a medida da área do pico dividida pelo tempo de migração. Na cromatografia, cada um dos analitos passa pelo detector com a mesma vazão, logo a área do pico é proporcional à quantidade do analito. Na eletroforese, analitos com mobilidades aparentes diferentes, passam pelo detector com velocidades diferentes. Quanto maior a mobilidade aparente, menor o tempo de migração e menos tempo o analito permanece no detector. Para corrigir o tempo que o analito permanece no detector, dividimos a área do pico correspondente a cada analito pelo respectivo tempo de migração.

A *mobilidade eletrosmótica* é a velocidade das espécies neutras (u_{neutro}) dividida pelo campo elétrico:

Mobilidade eletrosmótica:

$$\mu_{eo} = \frac{u_{neutro}}{E} = \frac{L_d/t_{neutro}}{V/L_t} \quad (25-13)$$

A *mobilidade eletroforética* de um analito é a diferença $\mu_{ap} - \mu_{eo}$.

Para uma precisão máxima, as mobilidades são medidas em relação a um padrão interno. A variação absoluta a cada corrida não deve afetar as mobilidades relativas, a menos que haja interações dependentes do tempo (fora do equilíbrio) do soluto com a parede do capilar.

Para moléculas com tamanhos semelhantes, o módulo da mobilidade eletroforética aumenta com a carga. Uma "escala de carga" para uma proteína é uma mistura sintética feita a partir de uma única proteína com várias cargas diferentes.³⁰ Por exemplo, podemos obter

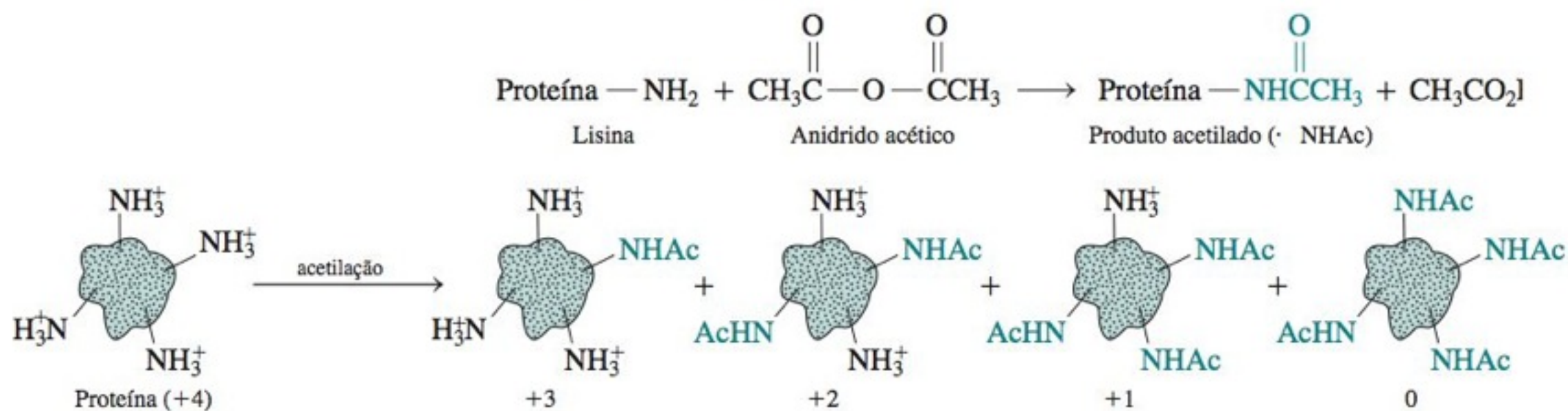
$$\text{Velocidade} = \frac{\text{distância percorrida até o detector}}{\text{tempo de migração}} = \frac{L_d}{t}$$

$$\text{Campo elétrico} = \frac{\text{potencial aplicado}}{\text{Comprimento do capilar}} = \frac{V}{L_t}$$

Para análises quantitativas usamos

$$\frac{\text{Área do pico}}{\text{Tempo de migração}}$$

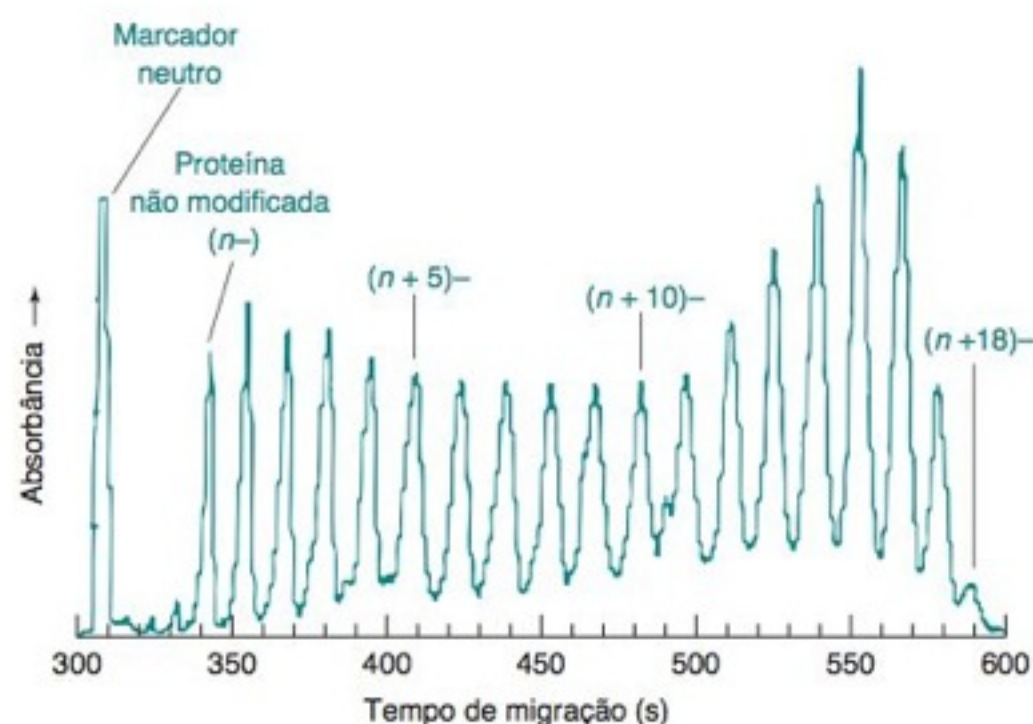
uma dessas misturas acetilando, em uma determinada proteína, um número variável de cadeias laterais contendo o aminoácido lisina (Tabela 9-1), de modo a reduzir a sua carga de +1 ($R-NH_3^+$) a 0 ($R-NHC(=O)CH_3$).



Os grupos $-NH_2$ da lisina têm um $pK_a \approx 10,3$. Em pH 8,3, 99% desses grupos estão protonados ($-NH_3^+$). A acetilação permite obter uma mistura com qualquer número possível de grupos amino modificados entre 0 e o número total de resíduos de lisina na proteína. Essa mistura produziu o eletroferograma da Figura 25-26, onde vemos uma série de picos ordenadamente espaçados. Cada molécula tem praticamente o mesmo tamanho e a mesma forma (e, portanto, aproximadamente o mesmo coeficiente de atrito), mas uma carga diferente.

O Problema 25-41 mostra como encontrar a carga de uma proteína não modificada a partir da escala de correlação de cargas.

FIGURA 25-26 Escala de carga de proteína. A anidrase carbônica bovina foi acetilada de modo a formar espécies com cargas iguais a n^- (não acetilada), $(n+1)^-$, $(n+2)^-$, ..., $(n+18)^-$ (completamente acetilada). A eletroforese foi feita a pH 8,3 em $2,50 \times 10^4$ V em uma coluna capilar com um comprimento de 0,840 m e uma distância até o detector de 0,640 m. O marcador neutro que absorve na região do ultravioleta usado para medir o fluxo eletrosmótico foi o óxido de mesitila, $(CH_3)_2C=CHC(=O)CH_3$. [De M. K. Menon e A. L. Zydney, "Determination of Effective Protein Charge by Capillary Electrophoresis", *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5714.]



EXEMPLO Mobilidades em uma Escala de Carga de Proteína

A anidrase carbônica bovina é uma proteína com 18 resíduos de lisina. Os 19 picos na Figura 25-26 surgem a partir da proteína não modificada (P^{n-}) mais a proteína com todos os graus possíveis de acetilação: $P^{(n+1)-}$, $P^{(n+2)-}$, $P^{(n+3)-}$, ..., $P^{(n+18)-}$. O potencial aplicado ao capilar com 0,840 m de comprimento é $2,50 \times 10^4$ V. Um marcador molecular neutro, transportado por eletrosmose, precisa de 308 s para percorrer a distância de 0,640 m entre a entrada do capilar e o detector. Os tempos de migração de P^{n-} e $P^{(n+1)-}$ são, respectivamente, 343 s e 355 s. Determine os valores da velocidade eletrosmótica e da mobilidade eletrosmótica. Determine também as mobilidades aparentes e as mobilidades eletroforéticas das espécies P^{n-} e $P^{(n+1)-}$.

Solução A velocidade eletrosmótica, u_{eo} , é ser determinada a partir do tempo de migração do marcador neutro:

$$\text{Velocidade eletrosmótica} = \frac{\text{distância até o detector } (L_d)}{\text{tempo de migração}} = \frac{0,640 \text{ m}}{308 \text{ s}} = 2,08 \text{ mm/s}$$

O campo elétrico é obtido dividindo-se o potencial pelo comprimento total (L_t) da coluna: $E = 25\,000 \text{ V}/0,840 \text{ m} = 2,98 \times 10^4 \text{ V/m}$. A mobilidade é a constante de proporcionalidade entre a velocidade e o campo elétrico:

$$u_{eo} = \mu_{eo} E \Rightarrow \mu_{eo} = \frac{u_{eo}}{E} = \frac{0,002\,08 \text{ m/s}}{2,98 \times 10^4 \text{ V/m}} = 6,98 \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$$

A mobilidade do marcador neutro, que acabamos de calcular, é a mobilidade eletrosmótica para a solução inteira.

A mobilidade aparente de P^{n-} é obtida a partir de seu tempo de migração:

$$\mu_{ap} = \frac{u_{liq}}{E} = \frac{0,640 \text{ m}/343 \text{ s}}{2,98 \times 10^4 \text{ V/m}} = 6,26 \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$$

A mobilidade eletroforética representa a resposta do íon ao campo elétrico. Para determinarmos a mobilidade eletroforética subtraímos a mobilidade eletrosmótica da mobilidade aparente:

$$\begin{aligned} \mu_{ap} &= \mu_{ef} + \mu_{eo} \Rightarrow \mu_{ef} = \mu_{ap} - \mu_{eo} = (6,26 - 6,98) \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \\ &= -0,72 \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \end{aligned}$$

A mobilidade eletroforética é negativa, pois a proteína tem uma carga negativa e migra na direção oposta ao fluxo eletrosmótico. Em pH 8,3 o fluxo eletrosmótico é mais rápido que a eletromigração, assim a proteína é transportada para o detector. Cálculos semelhantes para a proteína modificada $P^{(n+1)-}$ fornecem $\mu_{ap} = 6,05 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ e $\mu_{ef} = -0,93 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. A mobilidade eletroforética de $P^{(n+1)-}$ é mais negativa que a de P^{n-} , pois a carga na espécie $P^{(n+1)-}$ é mais negativa.

Teste a Você Mesmo Se a mobilidade eletrosmótica fosse $5,00 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, qual seriam os tempos de migração do marcador neutro e de P^{n-} ? (**Resposta:** 430 s, 502 s)

Pratos Teóricos e Resolução

Consideremos um capilar de comprimento L_d , medido da entrada até o detector. Na Seção 22-4, definimos o número de pratos teóricos como $N = L_d^2/\sigma^2$, onde σ é o desvio-padrão da banda. Se o único mecanismo de alargamento da região é a difusão longitudinal, o desvio-padrão é dado pela Equação 22-26: $\sigma = \sqrt{2Dt}$, onde D é o coeficiente de difusão e t é o tempo de migração ($= L_d/u_{liq} = L_d/[\mu_{ap}E]$). A combinação dessas equações com a definição de campo elétrico ($E = V/L_t$, onde V é o potencial aplicado) resulta em uma expressão para o número de pratos:

$$\text{Número de pratos teóricos:} \quad N = \frac{\mu_{ap} V L_d}{2D L_t} \quad (25-14)$$

Quanto pratos teóricos podemos esperar atingir? Usando um valor típico de $\mu_{ap} = 2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ (obtido para um tempo de migração de 10 min em um capilar com $L_t = 60 \text{ cm}$, $L_d = 50 \text{ cm}$ e 25 kV) e usando os coeficientes de difusão da Tabela 22-1, temos

$$\text{Para } K^+: N = \frac{[2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})][25\,000 \text{ V}]}{2(2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})} \frac{0,50 \text{ m}}{0,60 \text{ m}} = 1,0 \times 10^5 \text{ pratos teóricos}$$

$$\text{Para a albumina do soro: } N = \frac{[2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})][25\,000 \text{ V}]}{2(0,059 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})} \frac{0,50 \text{ m}}{0,60 \text{ m}} = 3,5 \times 10^6 \text{ pratos teóricos}$$

Para um íon pequeno e de rápida difusão, como o K^+ , esperamos 100 000 pratos teóricos. Para a albumina do soro, uma proteína de difusão mais lenta (MF 66 000), esperamos mais de 3 milhões de pratos. Uma alta contagem de pratos significa que as bandas são muito finas e a resolução entre bandas adjacentes é excelente.

Na realidade, fontes adicionais de alargamento de banda incluem a largura finita da banda injetada (Equação 22-32), um perfil parabólico do fluxo em função do aquecimento no interior do tubo capilar, a adsorção do soluto na parede do capilar (que atua como uma fase estacionária), o comprimento finito da região de detecção e o desencontro da mobilidade do soluto e dos íons do tampão, que leva a um comportamento eletroforético não ideal. Se todos esses fatores são controlados adequadamente, $\sim 10^5$ pratos teóricos podem ser alcançados rotineiramente.

A Equação 25-14 mostra que, para uma razão constante L_d/L_t , o valor do número de pratos é independente do comprimento do capilar. Ao contrário da cromatografia, capilares mais compridos na eletroforese não aumentam a resolução.

$$\text{Número de pratos teóricos:} \quad N = \frac{L_d^2}{\sigma^2}$$

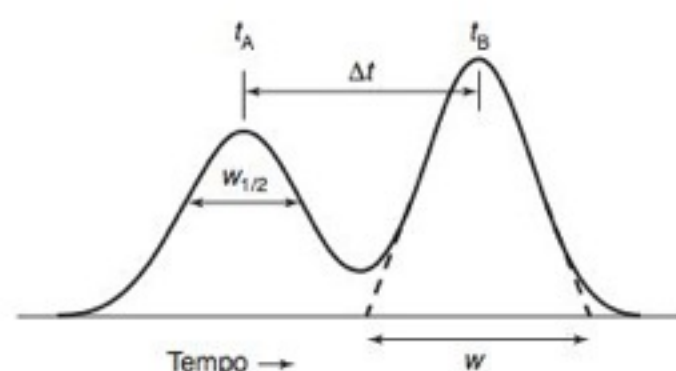
L_d = distância até o detector

σ = desvio-padrão da banda gaussiana

L_t = comprimento total da coluna

Em condições especiais, quando um fluxo hidrodinâmico invertido torna mais lenta a passagem dos analitos através do capilar, foram observados mais de 17 milhões de pratos teóricos na separação de moléculas pequenas!³¹

O **tampão de corrida** (a solução que se encontra presente no capilar e nos reservatórios do eletrodo) controla o pH e a composição do eletrólito no capilar.



$$\text{Resolução} = \frac{\Delta t}{w_{\text{méd}}} = \frac{0,589 \Delta t}{w_{1/2\text{méd}}}$$

$$\text{Resolução} = \frac{\sqrt{N}}{4} (\gamma - 1)$$

N = número de pratos teóricos

γ = fator de separação

$$= \frac{\text{velocidade das espécies mais rápidas}}{\text{velocidade das espécies mais lentas}}$$

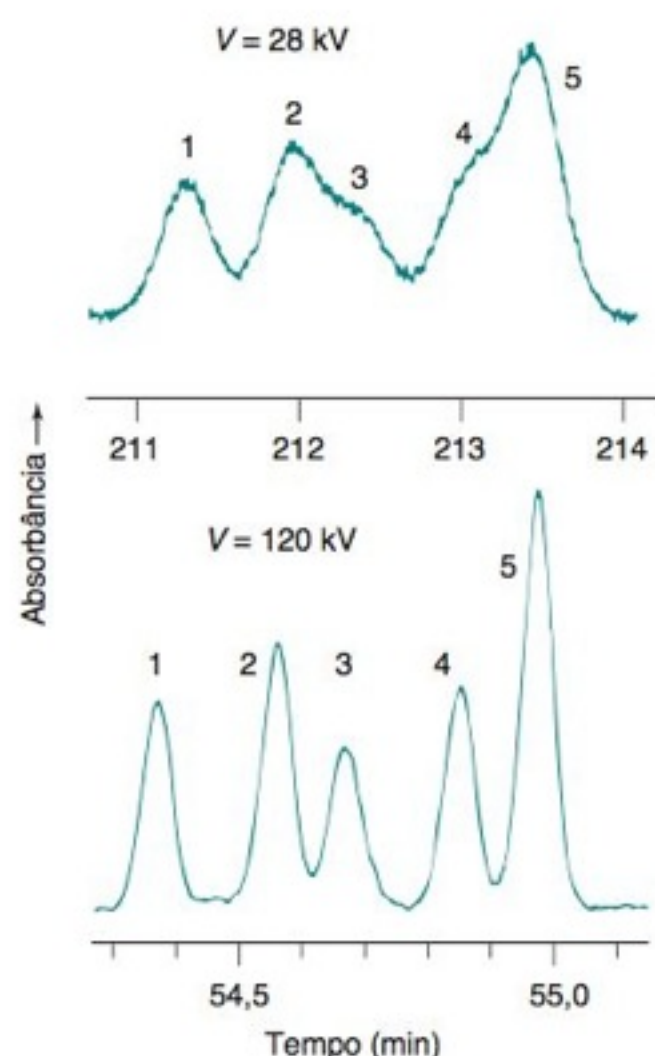


FIGURA 25-27 A pequena região do eletroferograma de uma mistura complexa mostra que, aumentando-se o potencial elétrico aplicado, aumenta-se a resolução. Em ambas as corridas todas as condições são as mesmas, exceto o potencial elétrico aplicado, que normalmente é limitado em ~30 kV. Precauções especiais foram necessárias para evitar o surgimento de arco elétrico (descargas elétricas) e o superaquecimento quando operamos em 120 kV. [De K. M. Hutterer e J. W. Jorgenson, "Ultrahigh-Voltage Capillary Zone Electrophoresis", *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1293.]

A Equação 25-14 também nos diz que, quanto maior o valor do potencial elétrico aplicado, maior será o número de pratos (Figura 25-27). Um fator limitante no aumento do potencial elétrico aplicado é o aquecimento do capilar, que causa um perfil de temperatura parabólico provocando o alargamento de banda. O potencial ótimo de trabalho pode ser determinado fazendo-se um *gráfico da lei de Ohm* da corrente contra o potencial no *tampão de corrida* (também conhecido como *eletrólito suporte*) no capilar. Na ausência de superaquecimento, este gráfico deve ser uma linha reta. O potencial máximo permitido é o valor no qual a curva se desvia da linearidade (digamos, por volta de 5%). A concentração e composição do tampão, a temperatura do termostato e o uso de um sistema ativo de refrigeração são parâmetros que influenciam a determinação do potencial elétrico máximo tolerável para a operação do capilar. Até um certo ponto, potenciais elétricos mais elevados propiciam melhor resolução e separações mais rápidas.

Como na cromatografia, a resolução entre picos adjacentes A e B em um eletroferograma depende do número de pratos (N) e do fator de separação (γ) de acordo com a Equação 22-30: resolução = $(\sqrt{N}/4)(\gamma - 1)$. O *fator de separação* ($\gamma = u_{\text{liq,A}}/u_{\text{liq,B}}$) é a razão entre os tempos de migração t_B/t_A . Aumentando-se γ , aumenta-se a separação entre os picos, e aumentando-se N diminuem-se suas larguras.

25-7 Usando Eletroforese Capilar

Variações inteligentes da eletroforese capilar permitem separar moléculas neutras tão bem como se separam íons, separar isômeros ópticos e abaixar os limites de detecção de até 10^6 .

Controlando o Meio Dentro do Capilar

A condição da parede capilar interna é crítica na eletroforese. Ela controla a velocidade eletrosmótica e propicia sítios de adsorção para moléculas com cargas múltiplas, como, por exemplo, proteínas. Um capilar de sílica fundida deve ser preparado antes de seu *primeiro* uso fazendo-se lavagens por 1 h a uma velocidade de fluxo de ~4 volumes de coluna/min com NaOH 1 M seguida por 1 h com água, mais 1 h com HCl 6 M, seguida de uma lavagem com o tampão de corrida.³² Para uso subsequente em pH elevado, lavagem por ~10 s com NaOH 0,1 M, seguida por uma lavagem com água deionizada e, finalmente, uma lavagem, por pelo menos 5 minutos, com o tampão de corrida.³³ Se o capilar está sendo usado em pH 2,5 com tampão fosfato, deve ser feita uma lavagem entre as diferentes corridas com ácido fosfórico 1 M, água deionizada e tampão de corrida.³⁴ Quando fazemos troca de tampões, permitimos pelo menos 5 minutos de fluxo para atingir o equilíbrio. Para trabalharmos em uma faixa de pH entre 4 e 6, quando o equilíbrio entre a parede da coluna e o tampão é crítico e muito lento, o capilar necessita de frequente regeneração com NaOH 0,1 M, se os tempos de migração se tornam irregulares. O tampão em ambos os reservatórios deve ser substituído periodicamente, pois os íons acabam se esgotando e a eletrólise eleva o pH no catodo e diminui o pH no anodo. A entrada do capilar deve estar ~2 mm afastada e abaixo do eletrodo, de modo a minimizar a entrada de ácido ou base gerados eletroliticamente na coluna.³⁵ Ao armazenarmos um capilar, devemos sempre enchê-lo com água destilada.

Separações diferentes necessitam de um fluxo eletrosmótico maior ou menor. Por exemplo, ânions pequenos de alta mobilidade e proteínas com elevada carga negativa necessitam de um fluxo eletrosmótico intenso, ou então não conseguirão migrar na direção do catodo. Em pH 3, há pouca carga nos grupos silanol e pouco fluxo eletrosmótico. Em pH 8, a parede do capilar está muito carregada e o fluxo eletrosmótico é intenso. O gráfico na Figura 25-28 mostra que a mobilidade eletrosmótica em um capilar de sílica é pequena e positiva abaixo de pH 3. A mobilidade aumenta e atinge um valor elevado e uniforme acima de pH 8.

As proteínas com muitos substituintes carregados positivamente podem se ligar fortemente à sílica carregada negativamente. Para controlarmos isso, adicionamos uma solução de diaminopropano 30-60 mM (que forma o íon $^+H_3NCH_2CH_2CH_2NH_3^+$) ao tampão de corrida para neutralizar a carga na parede. Esta carga pode ser reduzida praticamente a 0 pela ligação covalente de silanos com substituintes hidrofílicos neutros. Entretanto, muitos desses revestimentos são instáveis em condições alcalinas.

Podemos inverter a direção do fluxo eletrosmótico adicionando um surfactante catiônico, como o brometo de didodecildimetilamônio, ao tampão de corrida.³⁷ Essa molécula tem uma carga positiva em uma de suas extremidades e duas longas caudas hidrocarbônicas. O surfactante reveste a sílica carregada negativamente com as caudas do surfactante apontando para fora da superfície (Figura 25-29). Uma segunda camada de surfactante se orienta na direção oposta, de modo que as caudas formam uma camada hidrocarbônica apolar. Esta *bicamada* adere muito fortemente à parede do capilar e inverte efetivamente

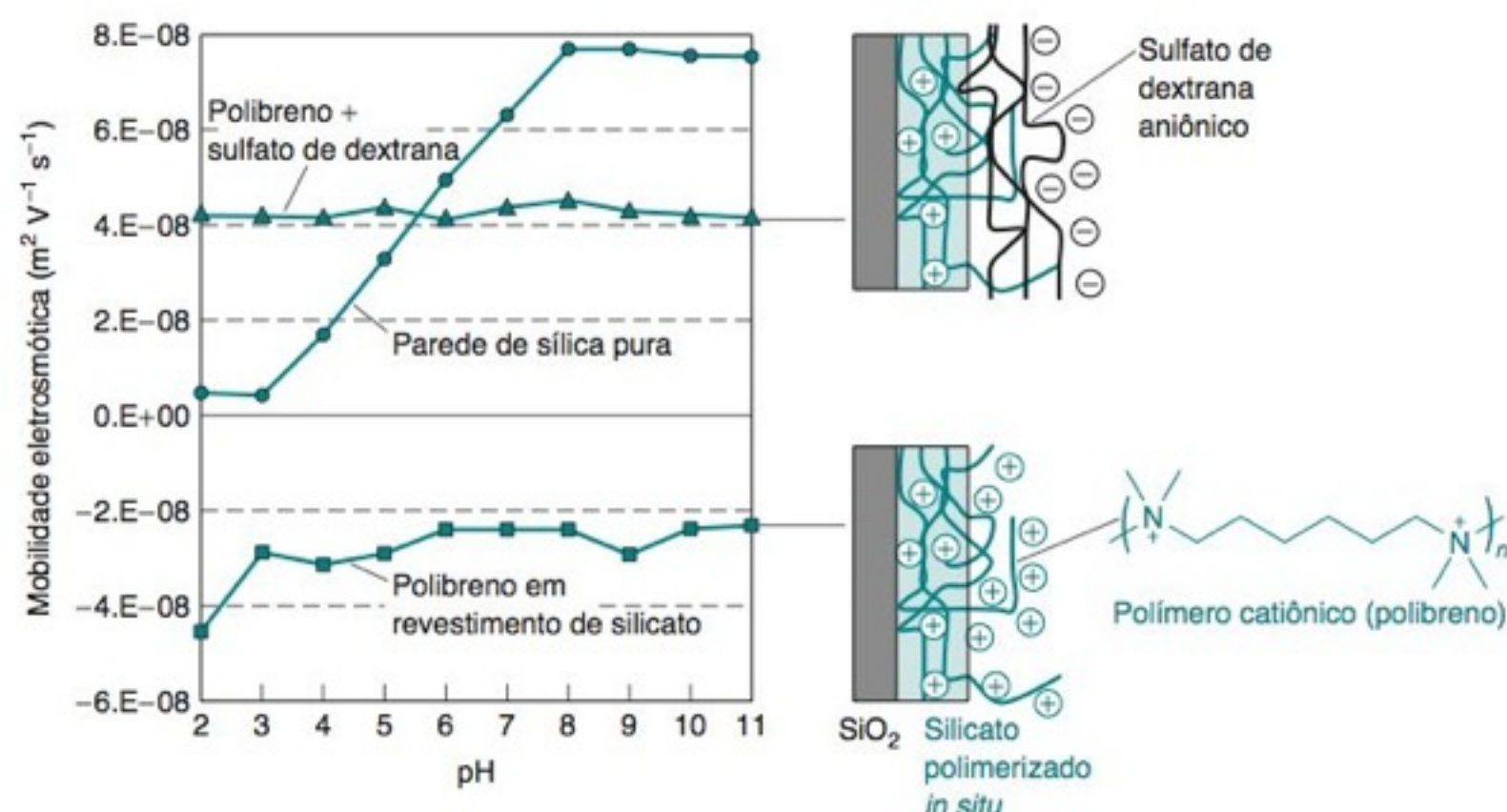


FIGURA 25-28 Efeito do revestimento da parede na mobilidade eletrosmótica. A sílica pura tem pouca carga abaixo de pH 3 e uma carga negativa alta acima de pH 8. O cátion polibreno imerso em silicato (estrutura inferior) dá uma carga positiva aproximadamente constante à parede. O sulfato de dextrana, aniônico, adsorvido em polibreno (estrutura superior) dá uma carga negativa constante à parede. A parede de sílica pura continua tendo pequena carga em pH 3 e carga negativa completa em pH 8. A parede se comporta como se tivesse duas populações de grupos Si—OH com uma densidade superficial total de $-4,3 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2$. Um quarto do silanóis tem $\text{p}K_a = 4,0$ e três quartos têm $\text{p}K_a = 5,5$.³⁶ [De M. R. N. Monton, M. Tomita, T. Soga e I. Yshihama, "Polymer Entrapment in Polymerized Silicate for Preparing Highly Stable Capillary Coatings for CE e CE-MS", *Anal. Chem.* **2007**, 79, 7838.]

a carga da parede de negativa para positiva. Os ânions do tampão criam um fluxo eletrosmótico do catodo para o anodo quando potencial elétrico é aplicado. O fluxo eletrosmótico está na direção oposta à mostrada na Figura 25-24. Os melhores resultados são obtidos quando o capilar é regenerado, todas as vezes, antes de cada corrida.

A Figura 25-28 mostra um revestimento catiônico mais estável por meio da imersão do polibreno polímero catiônico em uma camada de silicato formada *in situ* na parede capilar. O gráfico mostra que o fluxo eletrosmótico é quase constante na faixa de pH 2-11 e o oposto da sílica pura. Uma superfície de pH negativo estável pode ser obtida pela absorção do sulfato de dextrana do polímero aniônico na superfície do polibreno catiônico.

Composição e Injeção de Amostras

A **injeção hidrodinâmica** usa uma diferença de pressão entre as duas extremidades do capilar (Figura 25-22). A **injeção eletrocinética** usa um campo elétrico para direcionar a amostra para dentro do capilar. Na injeção hidrodinâmica, o volume injetado é

$$\text{Injeção hidrodinâmica:} \quad \text{Volume} = \frac{\Delta P \pi d^4 t}{128 \eta L_t} \quad (25-15)$$

onde ΔP é a diferença de pressão entre as extremidades do capilar, d é o diâmetro interno do capilar, t é o tempo de injeção, η é a viscosidade da amostra e L_t é o comprimento total do capilar.

EXEMPLO Tempo de Injeção Hidrodinâmica

Quanto tempo é necessário para injetarmos uma amostra igual a 2,0% do comprimento de um capilar de 50 cm, se o diâmetro é de 50 μm e a diferença de pressão é de $2,0 \times 10^4 \text{ Pa}$ (0,20 bar)? Admita que a viscosidade seja 0,001 0 $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$, que é próxima da viscosidade da água.

Solução A quantidade injetada tem um comprimento de 1,0 cm e ocupará um volume de $\pi r^2 \times \text{comprimento} = \pi(25 \times 10^{-6} \text{ m})^2 \times (1,0 \times 10^{-2} \text{ m}) = 1,96 \times 10^{-11} \text{ m}^3$. O tempo necessário é

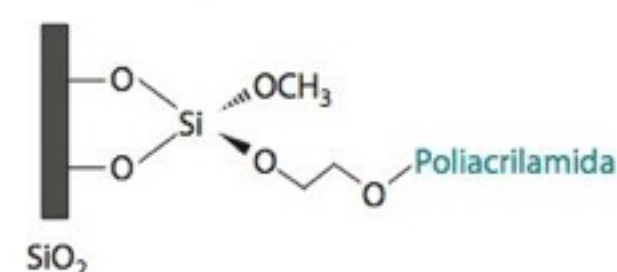
$$t = \frac{128 \eta L_t (\text{volume})}{\Delta P \pi d^4} = \frac{128 [0,001 \text{ 0 kg}/(\text{m} \cdot \text{s})] (0,50 \text{ m}) (1,96 \times 10^{-11} \text{ m}^3)}{(2,0 \times 10^4 \text{ Pa}) \pi (50 \times 10^{-6} \text{ m})^4} = 3,2 \text{ s}$$

As unidades se anulam ao percebermos que $\text{Pa} = \text{força}/\text{área} = (\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2)/\text{m}^2 = \text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2)$.

Teste a Você Mesmo Quanto tempo seria necessário para injetar uma amostra de 1,0 cm de comprimento com duas vezes a viscosidade da água em uma coluna de 40 cm de comprimento com a mesma ΔP ? (**Resposta:** 5,1 s)

Para a injeção eletrocinética, o capilar é mergulhado na amostra e um potencial elétrico é aplicado entre as extremidades do capilar. O número de mols de cada íon introduzidos no capilar em t segundos é

Um revestimento aderido covalentemente ajuda a evitar a aderência de proteínas no capilar e permite obtermos tempos de migração reprodutíveis:



Para análise quantitativa por eletroforese é crítico usar um padrão interno, pois a quantidade de amostra injetada no capilar não é muito reprodutível.

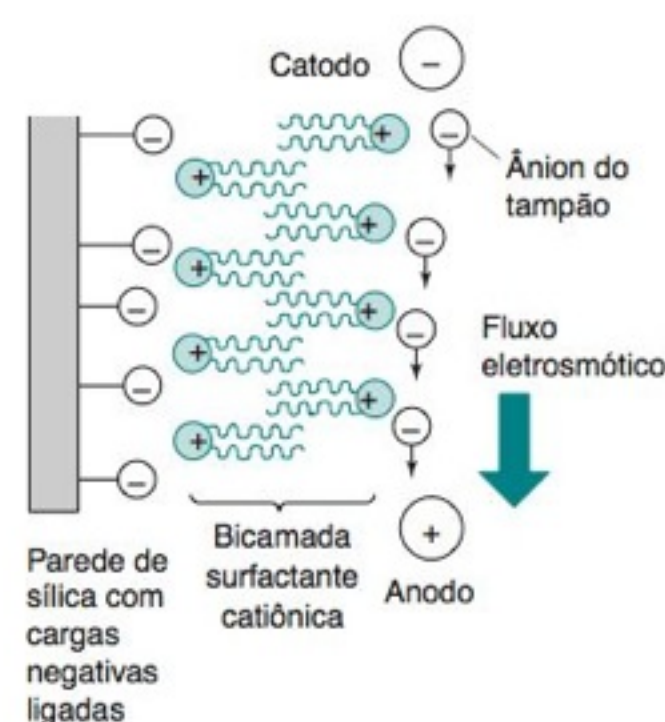


FIGURA 25-29 Inversão de carga produzida por uma bicamada de surfactante catiônico revestindo a parede do capilar. A parte difusa da dupla camada contém excesso de ânions, e o fluxo eletrosmótico é na direção oposta àquela mostrada na Figura 25-24. O surfactante é o íon didodecildimetilamônio, $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$. Representado por na ilustração.

$$\text{Injeção eletrocinética:} \quad \underbrace{\text{Número de mols injetados}} = \underbrace{\mu_{\text{ap}} \left(E \frac{\kappa_t}{\kappa_a} \right)}_{\text{Campo elétrico efetivo} = E_{\text{ef}}} t \pi r^2 C \quad (25-16)$$

onde μ_{ap} é a mobilidade aparente do analito ($= \mu_{\text{ef}} + \mu_{\text{eo}}$), E é o campo elétrico aplicado (V/m), r é o raio do capilar, C é a concentração da amostra (mol/m³) e κ_t/κ_a é a razão entre as condutividades do tampão e da amostra. Cada analito tem uma mobilidade diferente, logo a amostra injetada não tem a mesma composição da amostra original. A injeção eletrocinética é mais útil para a eletroforese capilar em gel (descrita a seguir), na qual o líquido no capilar é muito viscoso para permitir a injeção hidrodinâmica.

EXEMPLO Tempo de Injeção Eletrocinética

Quanto tempo é necessário para injetarmos uma amostra igual a 2,0% do comprimento de um capilar de 50 cm, se o diâmetro for de 50 μm e o campo elétrico durante a injeção for de 10 kV/m? Admita que a amostra tenha 1/10 da condutividade do eletrólito secundário e que $\mu_{\text{ap}} = 2,0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

Solução O fator κ_t/κ_a na Equação 25-16 é igual a 10 neste caso. O comprimento correspondente à amostra injetada na coluna é (velocidade da amostra) \times (tempo) $= \mu_{\text{ap}} E_{\text{ef}} t$. O segmento de amostra injetado será de 1,0 cm de comprimento. O tempo necessário é

$$t = \frac{\text{comprimento correspondente à injeção}}{\text{velocidade}} = \frac{\text{comprimento correspondente à injeção}}{\mu_{\text{ap}} \left(E \frac{\kappa_t}{\kappa_a} \right)} = \frac{0,010 \text{ m}}{[2,0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})](10\,000 \text{ V/m})(10)} = 5,0 \text{ s}$$

A Equação 25-16 multiplica o comprimento do segmento de amostra injetado pela área transversal da coluna para determinar seu volume e, então, multiplica pela concentração para determinar o número de mols naquele volume.

Teste a Você Mesmo Qual é o efeito no tempo de injeção se você diminui a voltagem aplicada por um fator de 2? (**Resposta:** o tempo de injeção dobra)

Efeitos da Condutividade Elétrica: Empilhamento e Bandas Deformadas

Escolhemos as condições de modo a focar o analito em bandas estreitas no início do capilar por um processo chamado de **empilhamento** (em inglês *stacking*). Sem empilhamento, se injetarmos uma amostra que ocupa uma região com um comprimento de 10 mm, nenhuma banda do analito poderá ser mais estreita do que 10 mm quando alcançar o detector.

O empilhamento depende da relação entre o campo elétrico na zona da amostra injetada e no tampão de corrida em ambos os lados da amostra. A concentração ótima do tampão, presente na solução da amostra é 1/10 da concentração do tampão de corrida, e a concentração da amostra deve ser 1/500 da concentração do tampão de corrida. Se a amostra tem uma força iônica muito menor que o tampão de corrida, a condutividade da amostra é menor e sua resistência é muito maior. A intensidade do campo elétrico é inversamente proporcional à condutividade: quanto menor a condutividade, maior será a intensidade do campo elétrico. O campo elétrico presente na região ocupada pela amostra dentro do capilar é maior que o campo elétrico no tampão de corrida. A Figura 25-30 mostra os íons na região ocupada pela amostra migrando com grande rapidez, pois o campo elétrico é muito intenso. Quando os íons alcançam a fronteira da região, eles diminuem sua velocidade devido ao fato do campo ser menor fora da região ocupada pela amostra. Esse processo de *empilhamento* continua até que a maioria dos cátions do analito esteja concentrada em uma das extremidades da região ocupada pela amostra e a maioria dos ânions do analito esteja na outra extremidade. A injeção dispersa torna-se concentrada dentro de bandas estreitas de cátions ou de ânions do analito. A Figura 25-31 mostra um exemplo do aumento na intensidade do sinal causado pelo empilhamento.

Se a condutividade de uma banda do analito é significativamente diferente da condutividade do eletrólito secundário, ocorre a distorção do pico. A Figura 25-31 mostra uma banda contendo um analito (ao contrário da região ocupada pela amostra na Figura 25-30, que contém todos os analitos em apenas uma única injeção). Vamos admitir que a condutividade de

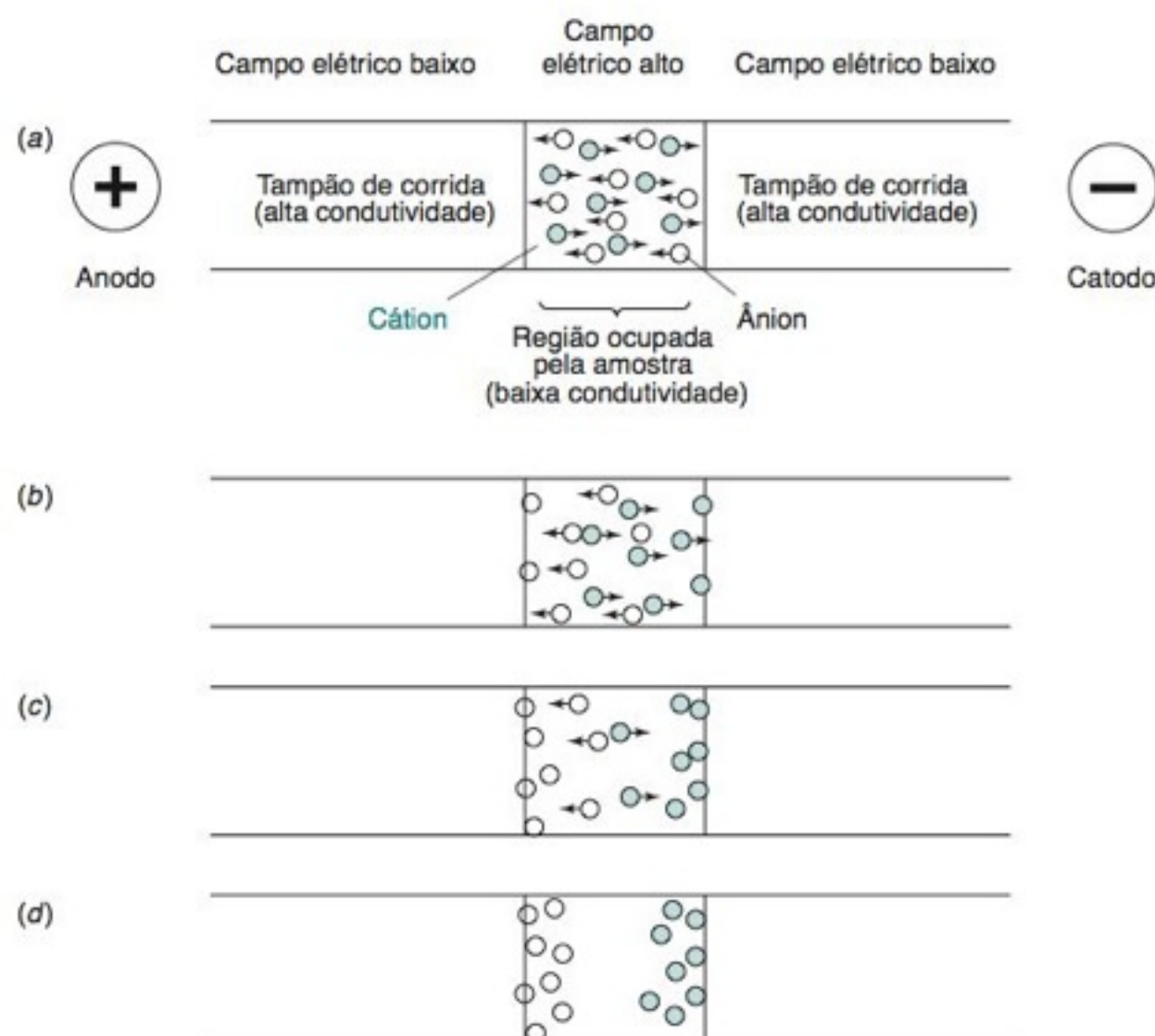


FIGURA 25-30 O empilhamento de ânions e cátions nas extremidades opostas da região ocupada pela amostra, que tem baixa condutividade, se deve ao fato de que a intensidade do campo elétrico na região ocupada pela amostra é muito maior que a intensidade do campo elétrico no eletrólito de suporte. O tempo aumenta de (a) para (d). A neutralidade elétrica é mantida pela migração dos íons do eletrólito de suporte, que não são mostrados.

fundo seja maior que a condutividade do analito ($\kappa_i > \kappa_a$). Nessas condições, o campo elétrico é menor fora da banda do analito que dentro dela. A banda migra para a direita na Figura 25-32. Uma molécula de analito, que se difunde para a direita, passa pela fronteira da banda da amostra e encontra repentinamente um campo elétrico mais fraco e diminui sua velocidade. Logo, a banda do analito alcança a molécula, e esta volta para a banda. Uma molécula que se difunde para fora da zona, à esquerda, encontra um campo elétrico mais fraco e também diminui sua velocidade. A zona do analito está se movendo mais rápido que a molécula com menos mobilidade e se afasta dela. Esta condição induz a uma banda que tem uma frente estreita e uma cauda larga, como mostrado na parte inferior à direita do eletroferograma na Figura 25-32. Quando $\kappa_i < \kappa_a$, observamos o eletroferograma oposto.

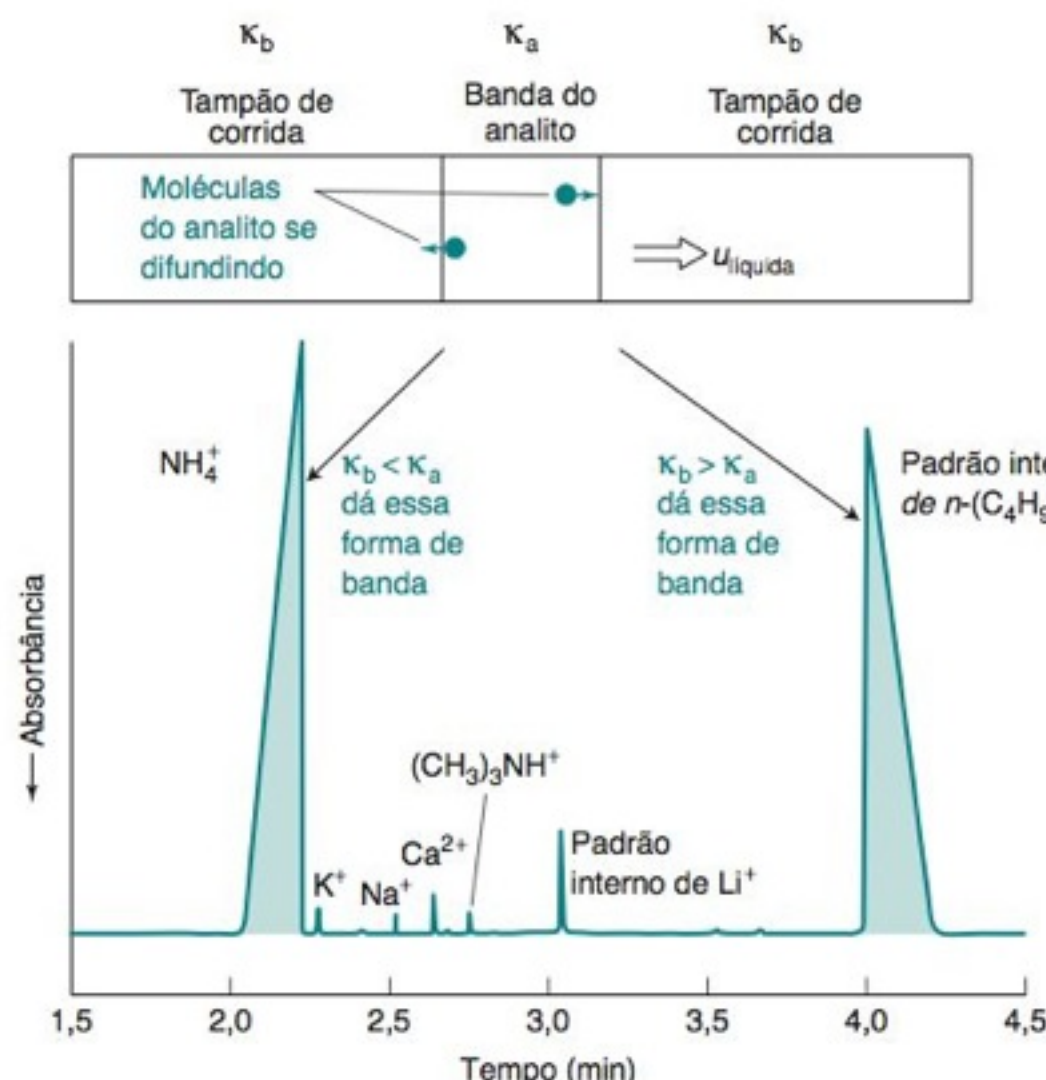


FIGURA 25-32 Formas irregulares de picos surgem quando a condutividade da banda do analito, κ_a , não é igual à condutividade do tampão de corrida, κ_b . O eletroferograma mostra cátions extraídos da superfície de uma fatia de um semiconductor de silício. O tampão de corrida contém o íon imidazólio para detecção espectrométrica indireta, cujo princípio é mostrado na Figura 25-35. [De T. Ehmann, L. Fabry, L. Kotz e S. Pahlke, "Monitoring of Ionic Contaminants on Silicon Wafer Surfaces Using Capillary Electrophoresis", *Am. Lab.* Junho 2002, p. 18.]

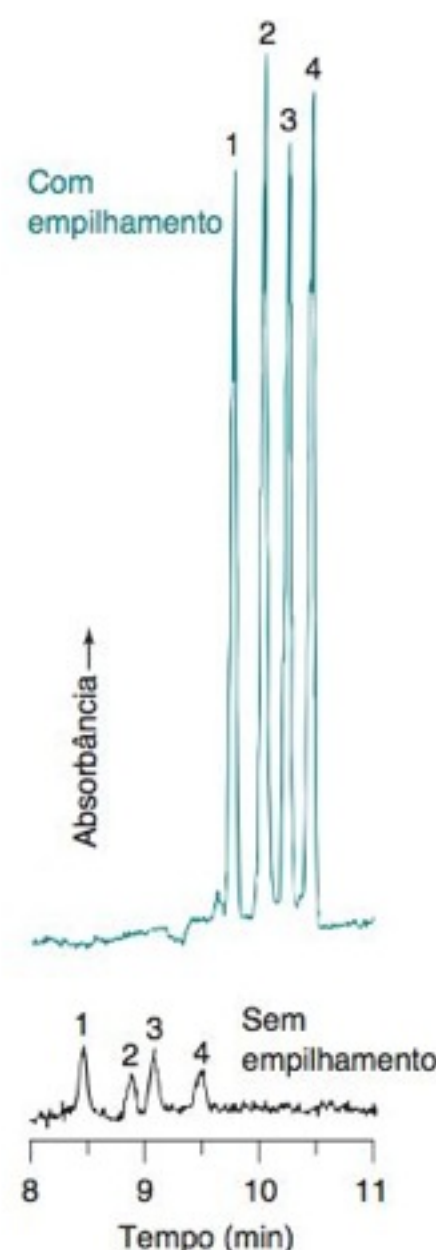
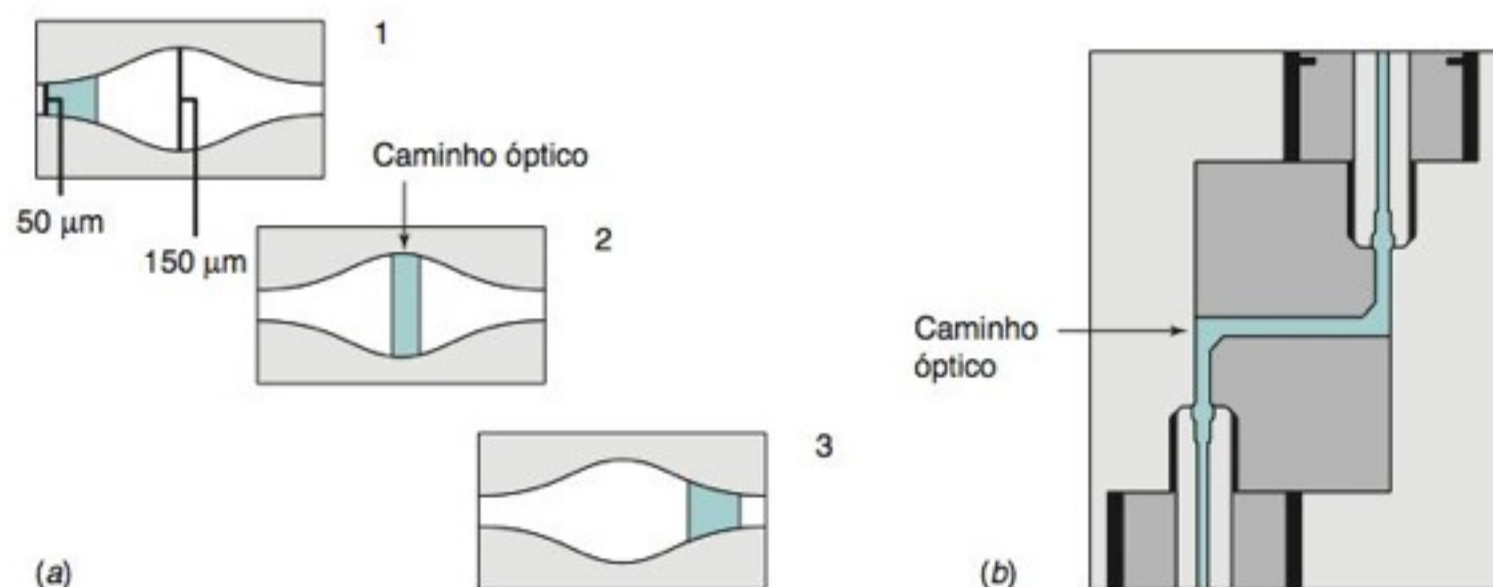


FIGURA 25-31 Curva inferior: A amostra injetada eletrocineticamente por 2 s sem empilhamento é limitada em volume para evitar o alargamento de banda. Curva superior: Com empilhamento, podemos injetar um volume de amostra 15 vezes maior (por 30 s), de modo que o sinal é 15 vezes mais forte sem nenhum aumento na largura de banda. [De Y. Zhao e C. E. Lunte, "pH-Mediated Field Amplification On-Column Preconcentration of Anions in Physiological Samples for Capillary Electrophoresis", *Anal. Chem.* 1999, 71, 3985.]

FIGURA 25-33 Construções de capilares que permitem aumentar o caminho óptico para a medida da absorção no ultravioleta. (a) Célula bolha. A “região” correspondente à zona do soluto é mantida quando ela passa pela bolha. (b) Curva em ângulo reto. O caminho óptico é feito de sílica fundida enegrecida para reduzir a perda de luz. A superfície interna do caminho é refletora, formando um “tubo de luz” para maximizar a transmissão. A resposta do detector é linear até 1,4 unidade de absorbância. [Cortesia de Agilent Technologies, Palo Alto, CA.]



Para minimizar a distorção de banda, a concentração da amostra tem que ser bem menor do que a concentração do eletrólito secundário. Se isto não acontecer, é necessário escolher um tampão com um coíon que tenha a mesma mobilidade do íon do analito. (O *coíon* é o íon do tampão com a mesma carga do analito. O *contraíon* tem carga oposta.)

Detectores

Como a água é muito transparente à radiação ultravioleta, os *detectores de ultravioleta* podem trabalhar em comprimentos de onda relativamente curtos, na região de 185 nm, onde a maioria dos solutos apresenta forte absorção. Para tirarmos vantagem da detecção do ultravioleta em comprimentos de onda curtos, o tampão de corrida tem que, da mesma forma, ter absorção muito baixa na região escolhida. Os tampões de borato são utilizados normalmente na eletroforese devido à sua transparência à radiação.³⁸ A sensibilidade não é boa, pois o caminho óptico tem apenas a largura do capilar, ou seja, 25-75 µm. A Figura 25-33 mostra uma “célula bolha” que aumenta a razão sinal/ruído de 3 a 5 vezes e uma curva em ângulo reto que aumenta a razão sinal/ruído de 10 vezes. Entretanto, o caminho óptico mais longo na construção curva em ângulo reto, provoca algum alargamento de banda. Picos sucessivos têm que estar separados de 3 mm ou eles serão superpostos no detector.

A *detecção de fluorescência* (mostrada adiante na Figura 25-42) é sensível a analitos que sejam naturalmente fluorescentes, ou aos seus derivados fluorescentes. A *detecção amperométrica* é sensível a analitos que possam ser oxidados ou reduzidos em um eletrodo (Figura 25-34). A *detecção de condutividade* elétrica, com supressão de troca iônica do eletrólito

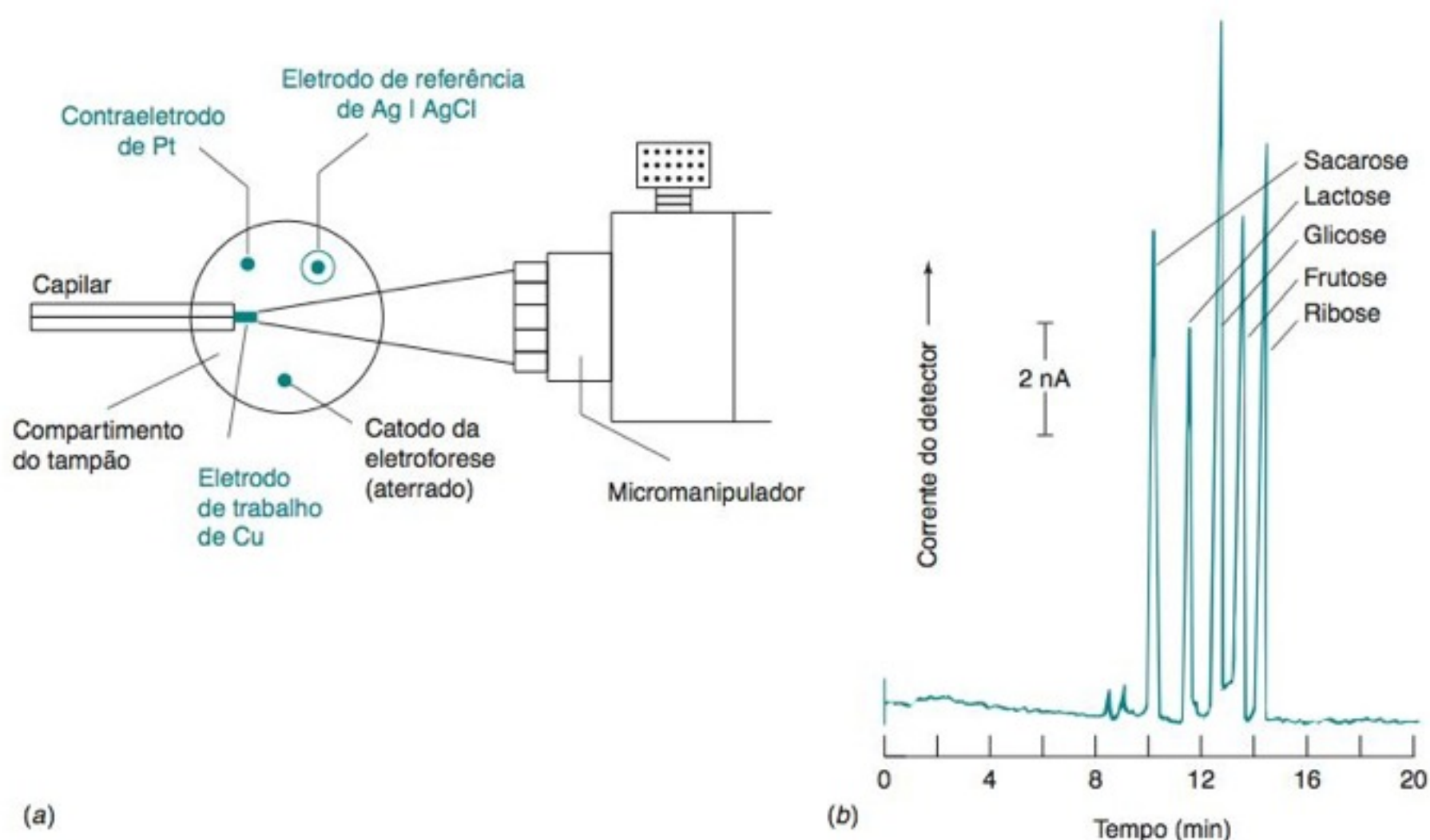


FIGURA 25-34 (a) Detecção amperométrica com um eletrodo de trabalho macroscópico na saída do capilar. (b) Eletroferograma de açúcares separados em NaOH 0,1 M, onde os grupos OH estão parcialmente ionizados, transformando as moléculas em ânions. [De J. Ye e R. P. Baldwin, “Amperometric Detection in Capillary Electrophoresis with Normal Size Electrodes”, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 3525.]

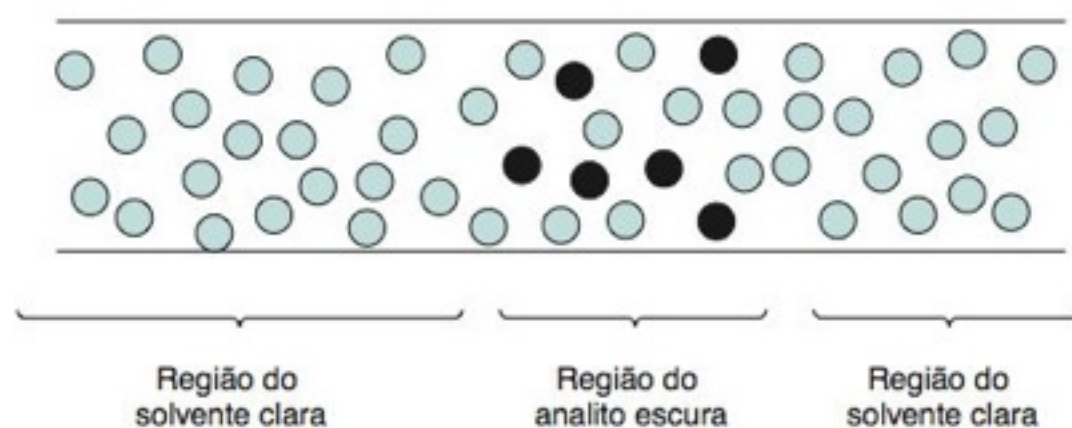


FIGURA 25-35 Princípio de detecção indireta. Quando o analito emerge do capilar, diminui o forte sinal de fundo.

secundário (como na Figura 25-6), permite detectar analitos iônicos pequenos no intervalo de concentração entre 1 e 10 ng/mL. A *espectrometria de massas por eletrospray* (Figura 21-22) permite a detecção de concentrações muito pequenas conjuntamente com informações qualitativas sobre os analitos.

A Figura 25-35 mostra o princípio da *detecção indireta*, que se aplica à fluorescência, à absorvância, à amperometria, à condutividade e outras formas de detecção. Uma substância, que produz um sinal de fundo estável, é adicionada ao tampão de corrida. Na banda do analito, as moléculas do analito deslocam a substância cromófora, de modo que o sinal do detector diminui quando o analito passa. A Figura 25-36 mostra uma separação marcante dos isótopos do íon Cl^- com detecção indireta na presença de cromato, um ânion que absorve na região do ultravioleta. A neutralidade elétrica do meio faz com que uma banda de analito contendo Cl^- tenha, obrigatoriamente, uma concentração menor de CrO_4^{2-} do que aquela encontrada no tampão de corrida. Com menos CrO_4^{2-} para absorver radiação ultravioleta, aparece um pico negativo quando o Cl^- atinge o detector. O benzoato e o ftalato são outros ânions que também são úteis para esse propósito. Os limites de detecção na eletroforese capilar são, geralmente, cerca de uma ordem de grandeza maior que os limites de detecção na cromatografia iônica, mas são uma ou duas ordens de grandeza menor que os limites de detecção dos eletrodos íon seletivos.

Limites de detecção aproximados para a detecção indireta (μM) na eletroforese capilar:

Absorção no ultravioleta	1-100
Fluorescência	0,001-1
Quimioluminescência	0,001-0,01
Condutividade	0,01-100
Amperometria	10^{-5} -10
Espectrometria de massa	0,001-0,01

FONTE: A maioria dos dados foi obtida de C. Vogt e G. L. Klunder, "Separation of Metal Ions by Capillary Electrophoresis – Diversity, Advantages, and Drawbacks of Detection Methods," *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 370, 316.

Cromatografia Eletrocínética Micelar

Até agora discutimos uma modalidade de eletroforese conhecida como **eletroforese capilar de zona**. Nesta técnica, a separação se fundamenta na mobilidade eletroforética. Se a parede do capilar for negativa, o fluxo eletrosmótico é na direção do catodo (Figura 25-24) e a ordem de eluição é os cátions antes das espécies neutras antes dos ânions. Se a carga da parede do capilar é invertida pelo revestimento com um surfactante catiônico (Figura 25-29) e a polaridade do instrumento é invertida, a ordem de eluição é ânions antes das espécies neutras antes dos cátions. Nenhum destes esquemas separa as moléculas neutras, umas das outras.

A **cromatografia eletrocínética micelar** separa moléculas neutras e íons. Apresentamos um caso em que o surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio está presente acima da sua *concentração micelar crítica* (Boxe 25-1), de modo que são formadas micelas carregadas negativamente.⁴¹ Na Figura 25-37, o fluxo eletrosmótico é para a direita. A migração eletroforética das micelas carregadas negativamente é para a esquerda, mas o movimento resultante é para a direita, pois o fluxo eletrosmótico é dominante.

Ordem normal de eluição na eletroforese capilar de zona:

1. cátions (primeiro os que têm maiores mobilidades)
2. todas as espécies neutras (não se separam)
3. ânions (por último os que têm maiores mobilidades)

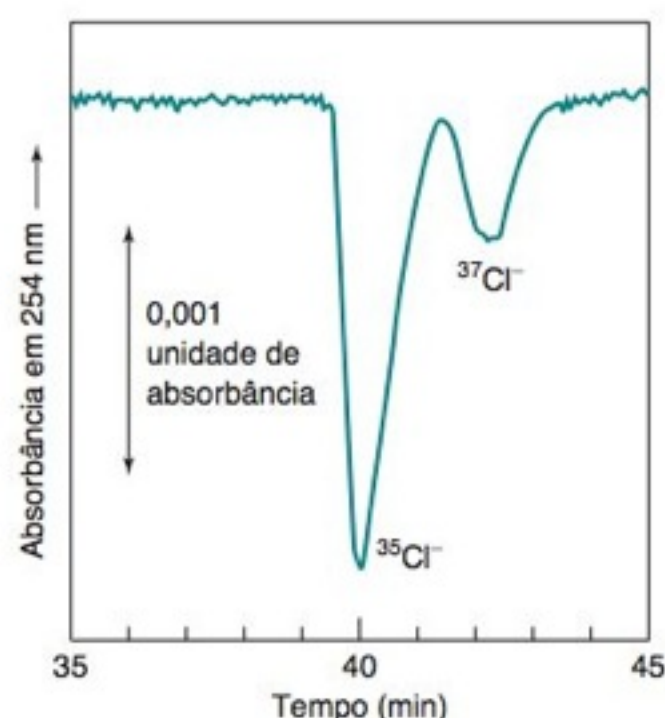
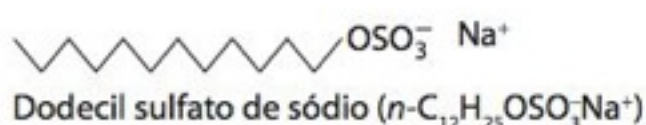
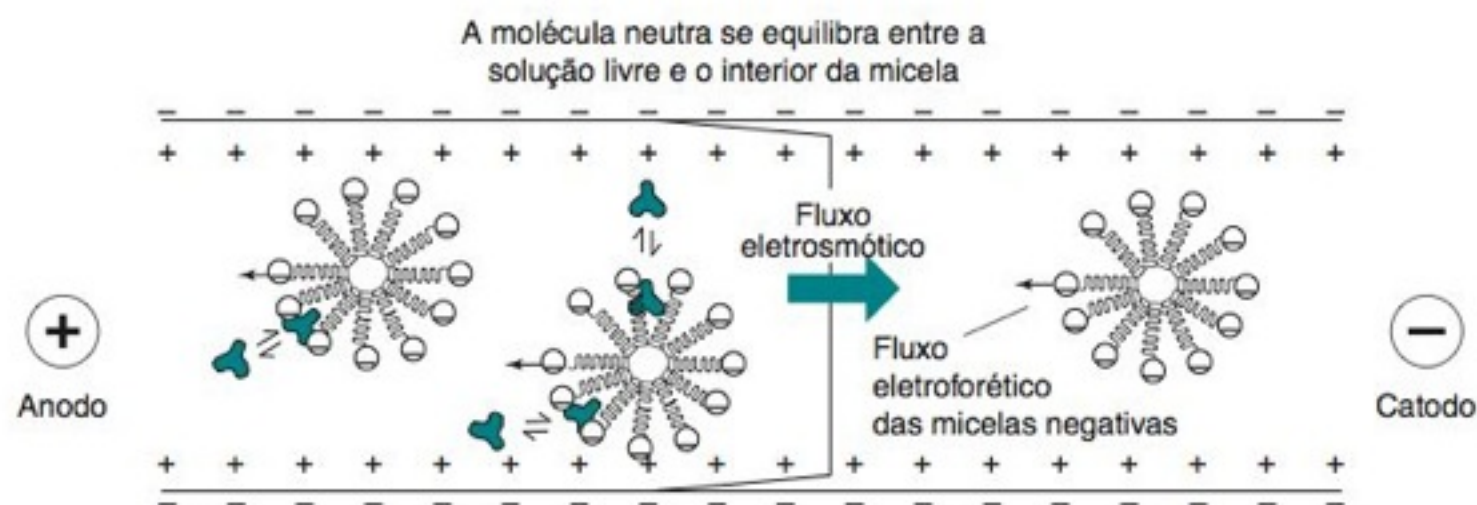


FIGURA 25-36 Separação dos isótopos naturais em uma solução do íon Cl^- 0,56 mM por eletroforese capilar com detecção espectrofotométrica indireta em 254 nm. O eletrólito de suporte contém CrO_4^{2-} 5 mM, que proporciona uma absorvância em 254 nm, e tampão borato 2 mM, pH 9,2. O capilar tem um diâmetro de 75 μm , um comprimento total de 47 cm (comprimento até o detector = 40 cm) e potencial elétrico aplicado de 20 kV. A diferença entre as mobilidades eletroforéticas do $^{35}\text{Cl}^-$ e do $^{37}\text{Cl}^-$ é de apenas 0,12%. As condições foram ajustadas de modo que o fluxo eletrosmótico do solvente fosse aproximadamente igual e oposto ao fluxo eletroforético. A velocidade líquida resultante próxima de zero fez com que decorresse um tempo suficiente para que os picos, correspondentes aos dois isótopos, se separassem devido às velocidades de eletroforese dos dois isótopos serem ligeiramente diferentes. [De C. A. Lucy e T. L. McDonald, "Separation of Chloride Isotopes by Capillary Electrophoresis Based on The Isotope Effect on Ion Mobility", *Anal. Chem.* **1995**, 67, 1074.]

FIGURA 25-37 Micelas de Dodecil sulfato de sódio negativamente carregadas migram contra a corrente do fluxo eletrosmótico. As moléculas neutras (cor escura) estão em equilíbrio dinâmico entre a solução livre e o interior da micela. Quanto maior for o tempo que uma molécula neutra permanece na micela, maior dificuldade ela terá em acompanhar o fluxo eletrosmótico.



Cromatografia eletrocinética micelar:

Quanto maior for o tempo que uma molécula neutra permanece dentro da micela, maior será o seu tempo de migração. Esta técnica foi introduzida por S. Terabe em 1984.⁴⁰

Na ausência de micelas, todas as moléculas neutras alcançam o detector no tempo t_0 . As micelas injetadas com a amostra alcançam o detector no tempo t_{mc} , que é maior do que t_0 , pois elas migram contra a corrente. Se uma molécula neutra está em equilíbrio entre a solução livre e o interior das micelas, seu tempo de migração aumenta, pois parte do tempo ela migra com a velocidade mais lenta da micela. A molécula neutra atinge o detector em um tempo entre t_0 e t_{mc} . *Quanto maior for o tempo que uma molécula neutra permanece no interior de uma micela, maior será o seu tempo de migração.* Os tempos de migração dos cátions e dos ânions também são afetados pelas micelas, pois os íons se distribuem entre a solução e as micelas, e interagem eletrostaticamente com as micelas.

A cromatografia eletrocinética micelar é uma forma de cromatografia, pois as micelas se comportam como uma *fase pseudoestacionária*. A separação das moléculas neutras se fundamenta na partição entre a solução e a fase pseudoestacionária. O termo de transferência de massa Cu_x deixa de ser 0 na equação de van Deemter (Equação 25-7), mas a transferência de massa para dentro das micelas é razoavelmente rápida e o alargamento de banda não se torna significativo.

Podemos dar asas à nossa imaginação se pensarmos na extraordinária quantidade de variáveis capazes de influenciar a cromatografia eletrocinética micelar. Podemos adicionar surfactantes aniônicos, catiônicos, que formam íons duplos (zwitteríons) e surfactantes neutros para modificarmos os coeficientes de partição dos analitos. (Surfactantes catiônicos também mudam a carga na parede do capilar e a direção do fluxo eletrosmótico.) Podemos adicionar solventes como acetonitrila e *N*-metilformamida para aumentar a solubilidade dos analitos orgânicos e para mudar o coeficiente de partição entre a solução e as micelas.⁴² Podemos adicionar ciclodextrinas (Boxe 23-1), contendo cavidades opticamente ativas dentro das quais podem se encaixar moléculas pequenas para separar isômeros ópticos que permanecem tempos diferentes associados às ciclodextrinas.⁴³ Na Figura 25-38, micelas quirais foram usadas para separar os enantiômeros de moléculas quirais usadas como medicamento.

A *varredura*, um método que não descreveremos em detalhe, concentra analitos por um fator de 10^3 – 10^5 para análise de traços por cromatografia eletrocinética micelar. Na varredura, um reagente iônico, como micelas de Dodecil sulfato de sódio ou um quelante iônico, durante sua migração se liga ao analito e o concentra em uma faixa estreita. Procedimentos foram descritos para a varredura de analitos neutros,⁴⁴ ânions,⁴⁵ e cátions.⁴⁶ Outro método para concentrar o analito utiliza variações dinâmicas no pH dentro do capilar.⁴⁷ Um método chamado *isotacoforese* empilha os analitos para concentrá-los por fatores de até 10^5 – 10^6 .⁴⁸

A **eletrocromatografia capilar**, descrita no início deste capítulo, difere da cromatografia eletrocinética micelar pela utilização de uma fase estacionária verdadeira.⁴⁹ O solvente se movimenta devido à eletrosmose. A eletrocromatografia capilar proporciona cerca do dobro do número de pratos teóricos da CLAE para o mesmo tamanho de partícula e

Conceitos que não devem ser confundidos:

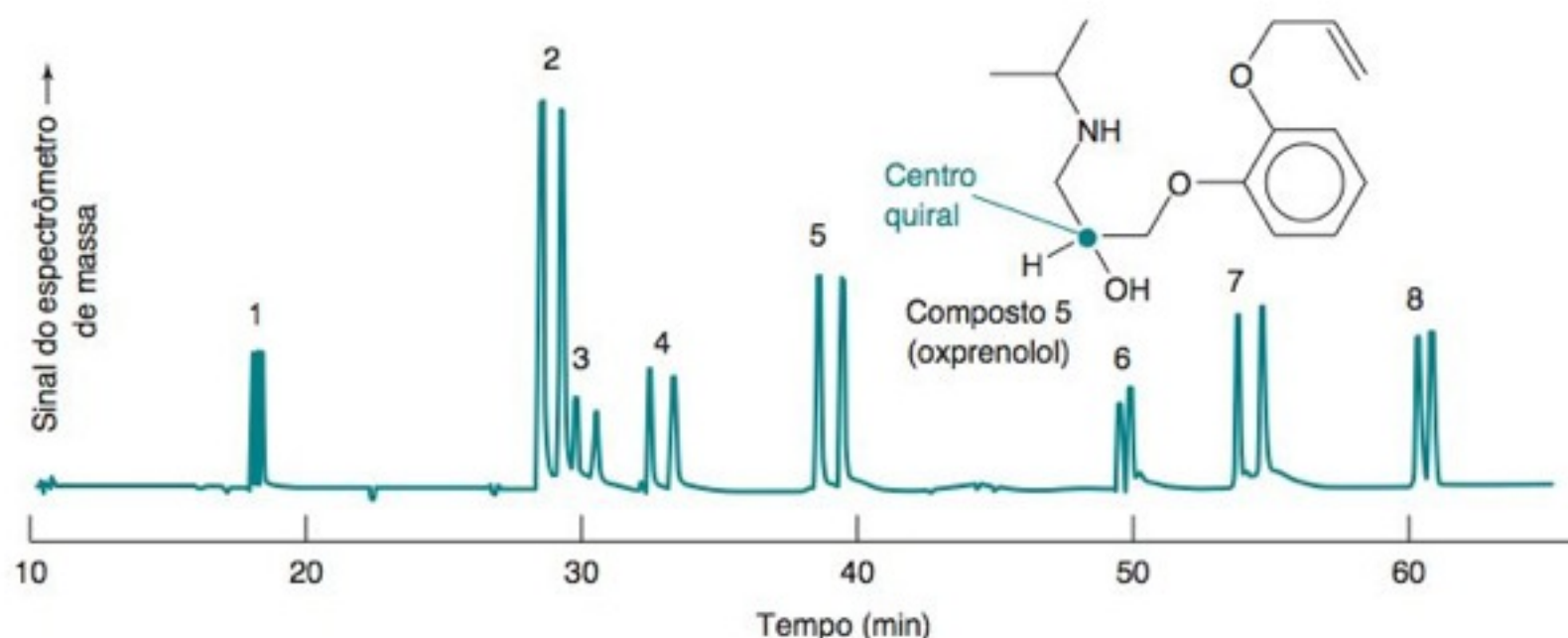
Cromatografia eletrocinética micelar:

eletroforese com as micelas atuando como uma fase pseudoestacionária em solução

Eletrocromatografia capilar:

cromatografia semelhante à CLAE comum, exceto que a fase móvel se movimenta devido a eletrosmose ao invés da pressão

FIGURA 25-38 Separação de enantiômeros de oito medicamentos β -bloqueadores por cromatografia eletrocinética micelar, em pH 8,0, em um capilar de 120 cm, a 30 kV. As micelas foram formadas por um surfactante polimérico contendo substituintes L-leucinato para o reconhecimento quiral. A estrutura de um dos compostos é mostrada na figura. [De C. Akbay, S. A. A. Rizvi e S. A. Shamsi, "Simultaneous Enantioseparation and Tandem UV-MS Detection of Eight β -Blockers in Micellar Electrokinetic Chromatography Using a Chiral Molecular Micelle", *Anal. Chem.* **2005**, 77, 1672.]



comprimento de coluna. Como não se usa pressão para movimentar a fase móvel, não existe queda de pressão associada às partículas pequenas. A eletrocromatografia capilar possui uma ampla lista de aplicações, tais como separação de enantiômeros,⁵⁰ troca iônica⁵¹ e análise de traços.⁵²

Eletroforese Capilar em Gel

A **eletroforese capilar em gel** é uma variante da eletroforese em gel, que foi uma ferramenta fundamental para a bioquímica por quatro décadas. Os géis poliméricos, usados para separar as macromoléculas de acordo com o seu tamanho, são geralmente géis químicos, nos quais existem ligações químicas entre as cadeias que desempenham o papel de ligações cruzadas (Figura 25-39a). Os géis químicos, em caso de problema, são difíceis de retirar de um capilar e, por isso, os géis físicos (Figura 25-39b), onde os polímeros estão simplesmente embaraçados, são mais usados atualmente. Os géis físicos podem ser lixiviados e recarregados facilmente, tornando possível a preparação de um novo capilar para cada separação.

As macromoléculas são separadas em um gel por *peneiramento*, onde as moléculas menores migram mais rapidamente que as moléculas maiores através da rede polimérica emaranhada. A Prancha 31 do Encarte em Cores mostra parte da análise de uma sequência do ácido desoxirribonucleico (DNA) onde uma mistura de fragmentos marcados por fluorescência, com mais de 400 nucleotídeos, foi separada em 32 minutos em um capilar contendo poliacrilamida a 38 g/L (Figura 25-15, sem ligações cruzadas) e ureia 6 M para estabilizar as fitas simples de DNA. Cada fita, que termina em uma das quatro bases A, T, C ou G, foi marcada com um de quatro marcadores fluorescentes diferentes, que identificam as bases terminais à medida que elas passam pelo detector de fluorescência. A eletroforese capilar foi uma tecnologia que tornou possível a determinação da sequência de ácidos nucleicos do genoma humano.⁵³

Os bioquímicos medem a massa molecular de proteínas por *eletroforese de gel-dodecil sulfato de sódio (DSS)*. As proteínas são primeiramente *desnaturadas* (desenoveladas em espirais aleatórias) através da redução das suas ligações dissulfeto ($-S-S-$) com excesso de 2-mercaptoetanol ($HSCH_2CH_2OH$) e adição de dodecil sulfato de sódio ($C_{12}H_{25}OSO_3Na^+$). O ânion dodecil sulfato recobre as regiões hidrofóbicas e confere à proteína uma carga negativa muito grande, que é aproximadamente proporcional ao comprimento da proteína. As proteínas desnaturadas são então separadas por eletroforese por um gel de peneiramento. Moléculas maiores retardam mais que as moléculas menores, que é o oposto do comportamento observado em cromatografia de exclusão. Na Figura 25-40, o logaritmo da massa molecular da proteína recoberta com DSS é proporcional a $1/(tempo\ de\ migração)$. Como o tempo de migração absoluto varia de corrida para corrida, mede-se os tempos de migração relativos. O tempo de migração relativo é o tempo de migração de uma proteína dividido pelo tempo de migração de uma molécula pequena de corante, que se move rapidamente.

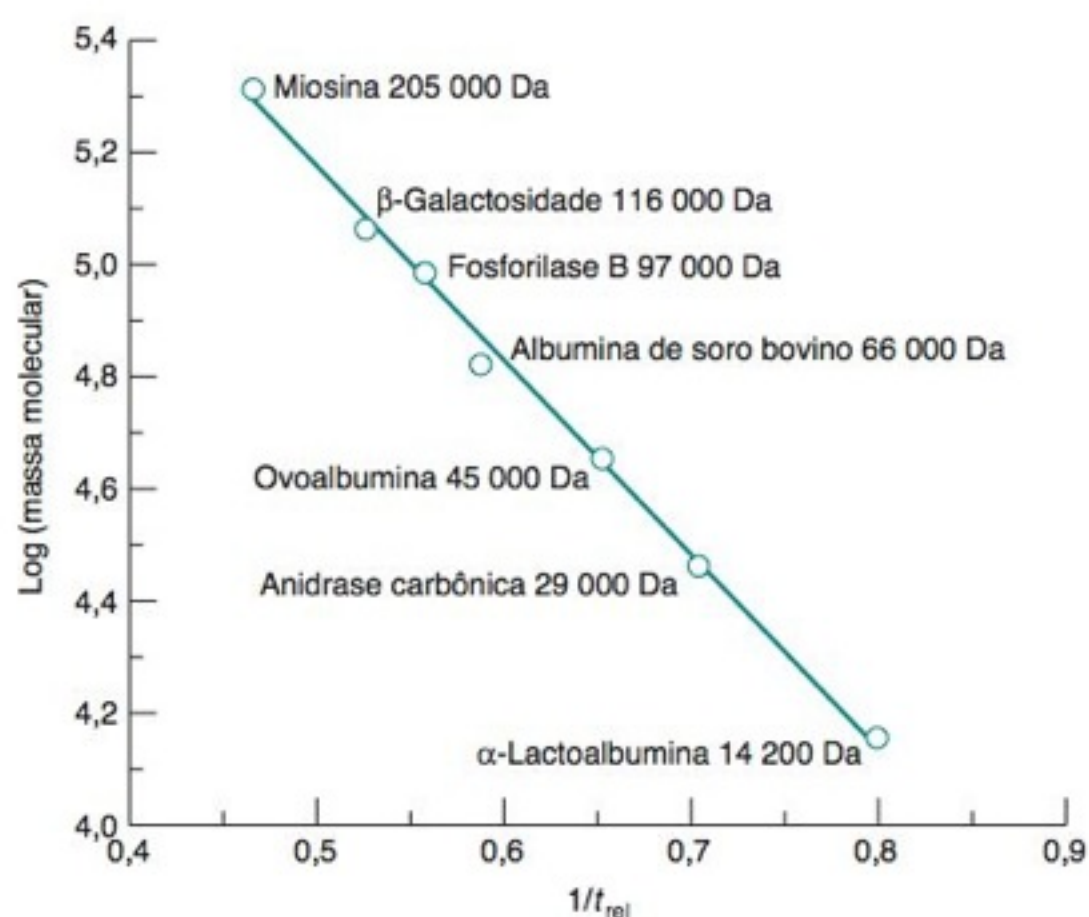


FIGURA 25-40 Curva de calibração para a determinação das massas moleculares de proteínas em eletroforese capilar em gel, em dodecil sulfato de sódio. A abscissa, t_{rel} , é o tempo de migração de cada proteína dividido pelo tempo de migração de uma pequena molécula de corante. [Dados de J. K. Grady, J. Zang, T. M. Laue, P. Arosio e N. D. Chasteen, "Characterization of the H- and L-Subunit Ratios in Ferritins by Sodium Dodecyl Sulfate-Capillary Gel Electrophoresis", *Anal. Biochem.* **2002**, 302, 263.]

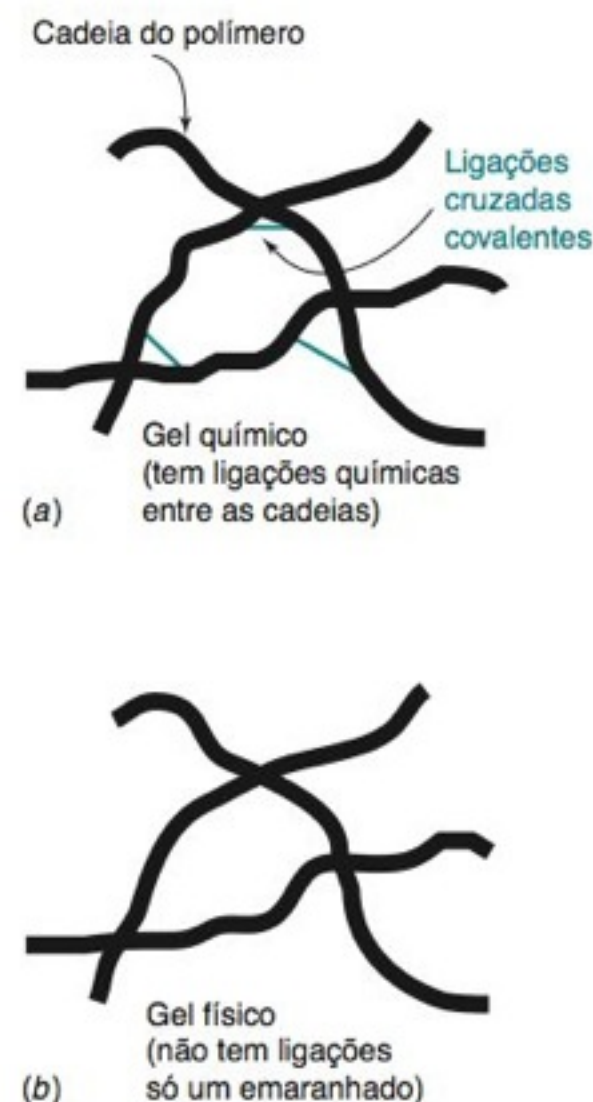


FIGURA 25-39 (a) Um gel químico contém ligações cruzadas covalentes entre as diferentes cadeias poliméricas. (b) Um gel físico não contém ligações cruzadas, mas suas propriedades têm origem no emaranhamento físico dos polímeros.

Desenvolvimento de Método

A eletroforese capilar não é tão utilizada quanto a cromatografia líquida. As vantagens da eletroforese em relação à cromatografia incluem (1) maior resolução, (2) baixa produção de rejeitos da análise e (3) geralmente instrumentação mais simples. As desvantagens da eletroforese capilar são (1) maiores limites de detecção, (2) irreprodutibilidade dos tempos de migração entre corridas, (3) insolubilidade de alguns analitos nas soluções eletrolíticas mais utilizadas e (4) incapacidade de escalonamento para execução de separações preparativas.

A cromatografia líquida é duas décadas mais madura do que a eletroforese capilar. Com o aumento de pessoal com experiência em separação por eletroforese, aumenta o número de aplicações da técnica. Por exemplo, a eletroforese substituiu a cromatografia líquida como método preferido para análises forenses de alcaloides em ópio e heroína.⁵⁴ A tecnologia que possibilitou essa aplicação foi o recobrimento dinâmico do capilar entre corridas para eliminar a adsorção de analitos na superfície de sílica e minimizar a variação nos tempos de migração para menos que 0,5%.

O desenvolvimento de métodos para eletroforese capilar objetiva os seguintes pontos:⁵⁵

1. Selecionar um método de detecção que possa fornecer o limite de detecção requerido pela análise. Para absorção no ultravioleta selecionar o comprimento de onda ótimo. Caso seja necessário, utilizar detecção indireta ou derivatização.
2. Se for possível, separar os analitos na forma aniônica, que não se fixam nas paredes carregadas negativamente. No caso da separação de polícatíons, tais como proteínas em pH baixo, escolha aditivos para revestir as paredes ou para reverter a carga das paredes.
3. Dissolver toda a amostra. Se a amostra não for solúvel no tampão aquoso diluído, tentar a adição de solução de ureia 6 M ou a adição de surfactantes. O tampão de acetato tende a dissolver mais solutos orgânicos do que o tampão de fosfato. (Caso seja necessário, solventes orgânicos podem ser utilizados.⁵⁶ Entretanto, o solvente orgânico deve ser compatível com as partes plásticas do sistema. A acetonitrila e o metanol são recomendados, mas a corrente elétrica deve ser mantida baixa para evitar liberação de gases e evaporação. Micelas aquosas ou ciclodextrina resolvem alguns problemas de solubilidade que, de outra forma, iriam exigir um solvente orgânico.)
4. Determinar quantos picos estão presentes. Identificar cada pico utilizando amostras-padrão dos analitos e detecção no ultravioleta com conjunto de diodos ou espectrometria de massa.
5. Para misturas complexas, utilizar técnicas computadorizadas de planejamento experimental para auxiliar a otimização das condições de separação.⁵⁷
6. Utilizar a terminação final do capilar da Figura 25-22 para realização de corridas exploratórias rápidas para determinar a direção da migração e a presença de picos largos. A observação de picos largos indica que efeitos de parede estão ocorrendo, o que poderá requerer um recobrimento para as paredes.
7. Verificar se somente o pH propicia uma separação adequada. Para ácidos, começar com tampão de borato 50 mM, com pH 9,3. Para bases, tentar tampão de fosfato 50 mM, com pH 2,5. Caso a separação não seja adequada, tentar ajustar o pH do tampão para um valor próximo do pK_a médio dos solutos.
8. Se o pH não propicia uma separação adequada ou se os analitos forem neutros, utilizar surfactantes para a cromatografia eletrocínética micelar capilar. Para análise de solutos quirais, tentar a adição de ciclodextrinas.
9. Selecionar um procedimento para lavagem do capilar. Se os tempos de migração são reprodutíveis de corrida para corrida, sem que seja efetuada lavagem do capilar, significa que a lavagem do capilar não se faz necessária. Caso seja observado aumento nos tempos de migração, lavar o capilar por 5 a 10 s com solução 0,1 M de NaOH, seguida de lavagem por 5 min com tampão. Caso os tempos de migração continuem variando, tentar aumentar ou diminuir por poucos segundos o tempo de lavagem com NaOH. Se os tempos de migração diminuem, lavar com H_3PO_4 0,1 M. Caso proteínas ou outros cátions fiquem retidos nas paredes, tentar lavagem com Dodecil sulfato de sódio 0,1 M ou utilize um recobrimento dinâmico comercial.
10. Caso necessário, escolher um método de purificação prévia da amostra. A purificação pode ser necessária se a resolução for muito ruim, se a concentração de sais é alta ou se a amostra for causar a contaminação do capilar. A purificação prévia da amostra pode envolver extração em fase sólida (Seção 27-3), precipitação de proteínas ou diálise (Demonstração 26-1).
11. Se o limite de detecção não é suficiente, selecionar um método de empilhamento ou varredura para concentrar o analito no capilar.

12. Para análise quantitativa, determinar a faixa linear necessária para medir o analito menos concentrado e o mais concentrado. Caso seja desejado, escolher um padrão interno. Se o tempo de migração ou a área do pico do padrão variarem, temos uma indicação de que alguma condição saiu de controle.

25-8 Laboratório em um Chip: Testando a Química do Cérebro

Uma das áreas da química analítica mais excitantes e que tem se desenvolvido rapidamente é o “laboratório em um chip”.⁵⁹ Líquidos podem ser deslocados de maneira precisamente controlada por eletrosmose ou por pressão através de canais, com dimensões da ordem do micron, usinados (*etching*) em chips de vidro ou de plástico, que atualmente têm aproximadamente o tamanho de uma lâmina de microscópio. Reações químicas podem ser efetuadas movendo-se volumes da ordem do picolitro provenientes de diferentes reservatórios, misturando-os e sujeitando os produtos à análise química no chip com vários detectores. Microreatores consumindo microgramas de reagentes podem ser usados para otimizar as condições de reações de síntese, explorando dezenas de condições em curtos intervalos de tempo. Chips que manipulam pequenos volumes de líquido são denominados *dispositivos microfluidos*. Descrevemos um que é acoplado a uma sonda de microdiálise para monitorar produtos químicos no cérebro.⁶⁰

A **diálise** é o processo pelo qual pequenas moléculas se difundem através de uma *membrana semipermeável* com poros grandes o suficiente para passar moléculas pequenas, mas não as grandes. A *sonda de microdiálise* na Figura 25-41 tem um tubo semipermeável rígido que pode ser inserido no cérebro de um rato anestesiado para coletar moléculas neurotransmissoras. Fluidos bombeados através da sonda a uma velocidade de 3 $\mu\text{L}/\text{min}$ transportam pequenas moléculas que se difundem na sonda. Os fluidos que existem na sonda (*dialisatos*) são conduzidos ao canal de introdução da amostra à esquerda inferior do chip microfluídico na Figura 25-42a.

O líquido no chip na Figura 25-42a é conectado a um terra elétrico (0 V) à esquerda e a -25 kV através da saída de resíduos à direita. O fluxo eletrosmótico ocorre da esquerda para a direita através dos canais. Algum líquido do canal de introdução da amostra é conduzido ao canal de reação pelo fluxo eletrosmótico. O reagente de *derivatização*, que reage com a amostra para torná-la fluorescente, também é introduzido e se mistura com a

A missão ExoMars da Agência Europeia Espacial vai procurar sinais de vida em Marte com um laboratório em um chip para determinar aminas, aminoácidos e enantiômeros de aminoácidos.⁵⁸ Os limites de detecção abaixo de parte por trilhão são 1 000 vezes menores do que os do cromatógrafo a gás/espectrômetro de massa da *Viking*, que não detectou compostos orgânicos em Marte em 1976.

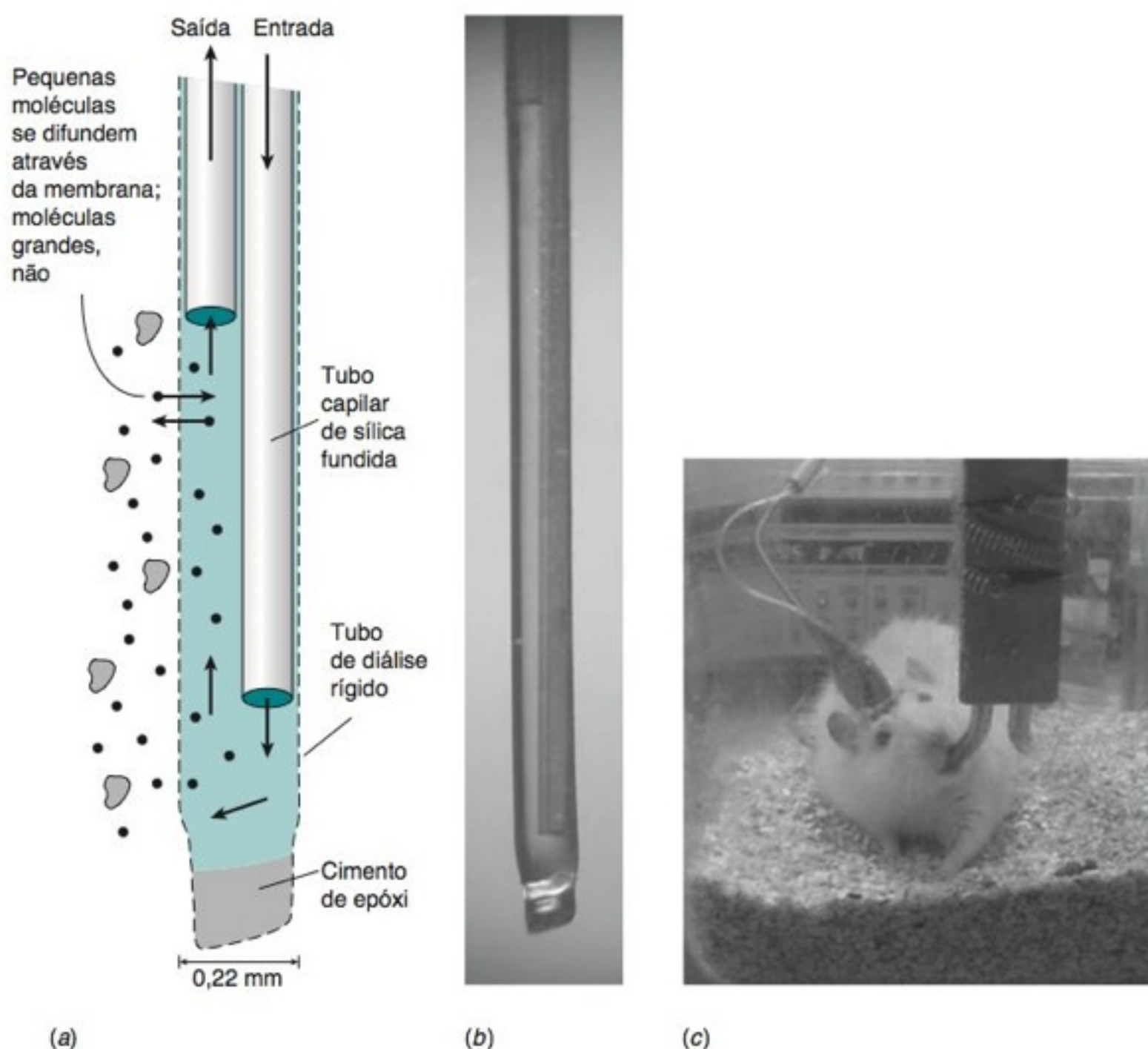
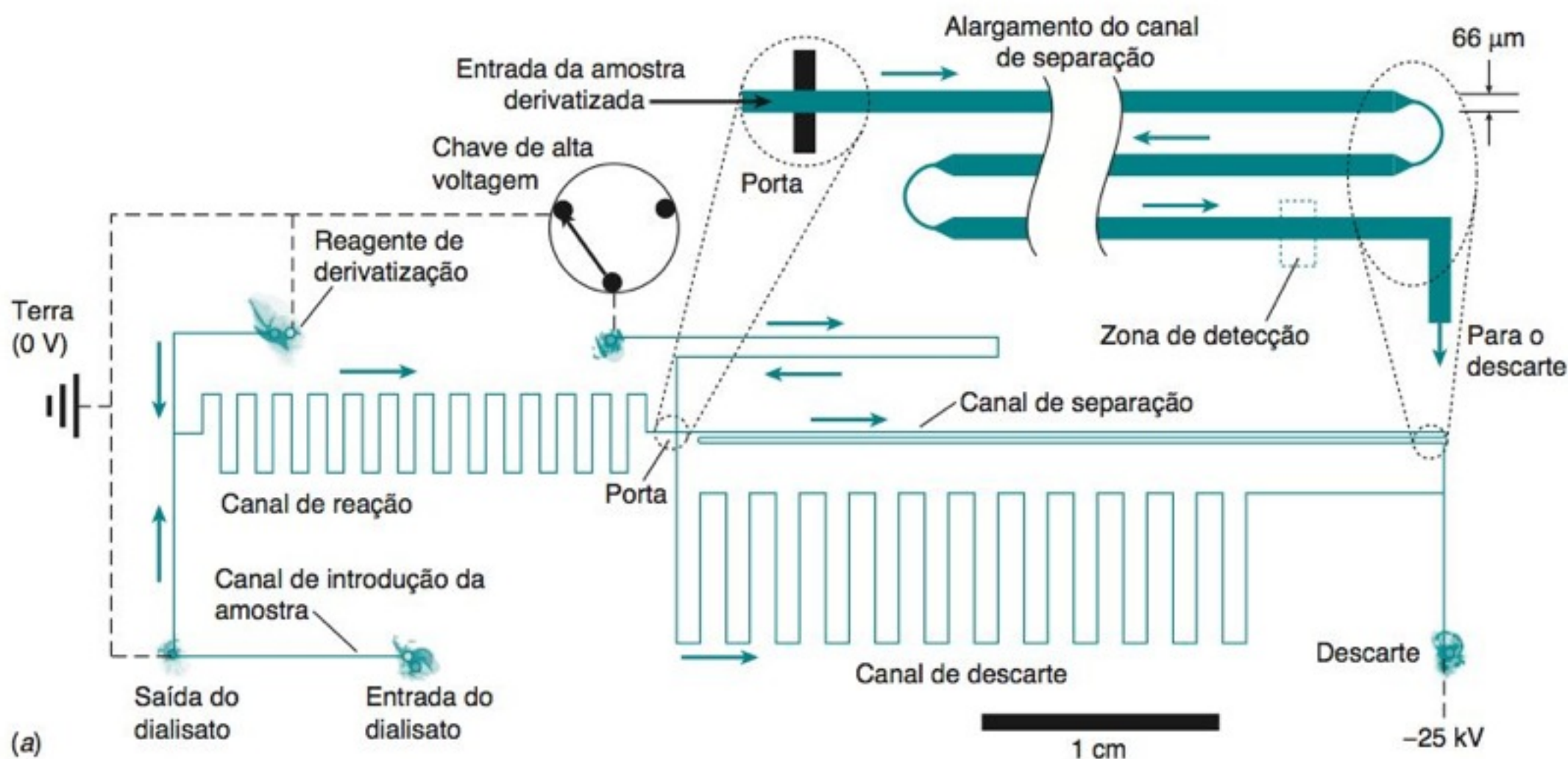
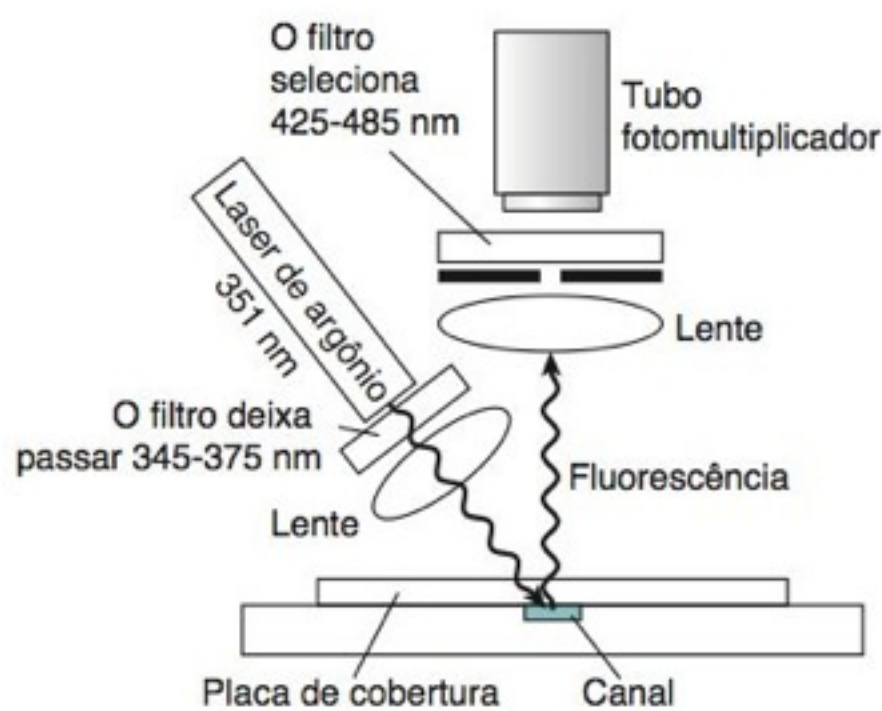


FIGURA 25-41 (a) Diagrama e (b) foto de uma sonda de microdiálise. Pequenas moléculas passam através da membrana semipermeável, mas as moléculas grandes não. (c) Sonda inserida em rato para coletar amostras químicas do cérebro. [Cortesia de R. T. Kennedy e Z. D. Sandlin, Universidade de Michigan.]

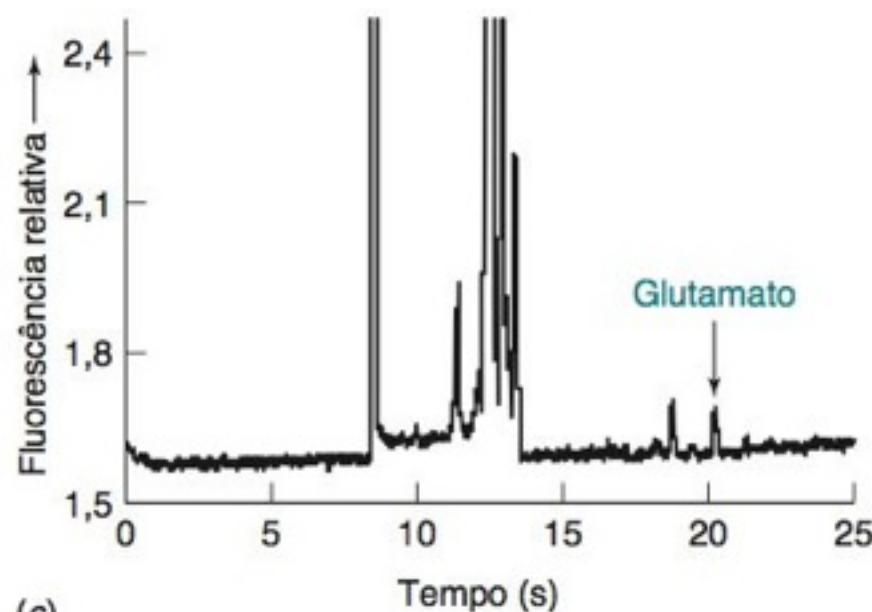


(a)



(b)

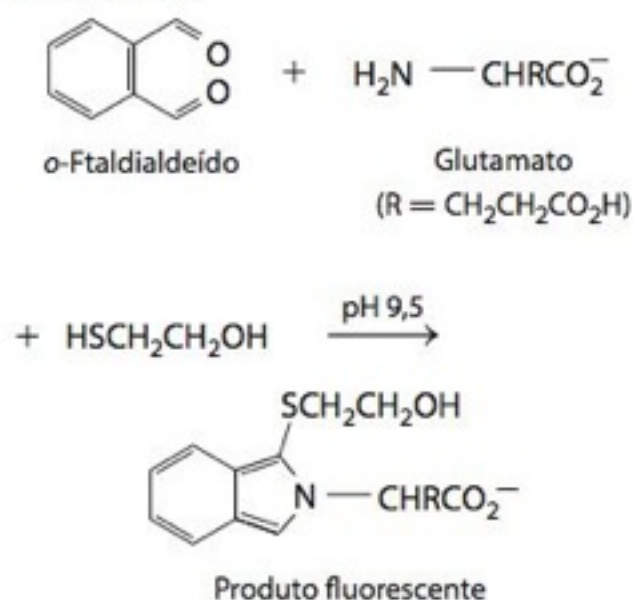
Detecção do produto fluorescente



(c)

FIGURA 25-42 Chip microfluídico para medir neurotransmissores na diálise. (a) Desenho do chip. As linhas sólidas são canais para o líquido. Linhas pontilhadas são conexões elétricas. Os círculos azuis são portas onde o líquido entra e sai do chip. As setas representam o fluxo eletrosmótico. (b) Detector de fluorescência. (c) Eletroferograma da diálise do cérebro de rato mostrando o neurotransmissor glutamato. [De Z. D. Sandlin, M. Shou, J. G. Shackman e R. T. Kennedy, "Microfluidic Electrophoresis Chip Coupled to Microdialysis for in Vivo Monitoring of Amino Acid Neurotransmitters", *Anal. Chem.* **2005**, 77, 7702.]

Derivatização:



amostra. O canal de reação fornece ~1 min para a derivatização antes que o líquido entre no canal de separação. As dimensões dos canais determinam o potencial elétrico em pontos diferentes e direcionam o fluido ao longo do caminho desejado. Quando a chave de alta tensão está na posição fechada mostrada na Figura 25-42a, o líquido do canal de reação flui para o canal de rejeito. Quando a chave de alta voltagem é momentaneamente aberta, uma pequena porção da solução do canal de reação é desviada para o canal de separação para análise eletroforética. Os produtos de fluorescência são observados pelo detector na Figura 25-42b quando eles chegam à zona de detecção. O canal de separação de 9 cm de comprimento fornece ~10⁵ pratos teóricos com um limite de detecção de 0,2 µM para o neurotransmissor glutamato. O dialisado analisado na Figura 25-42c continha 3,3 µM de glutamato. O sistema é capaz de medir variações de glutamato em resposta à estimulação fisiológica com um tempo de resolução de 2-4 min. Variações na concentração de glutamato que ocorrem em menos de 2-4 min não seriam resolvidas.

O chip microfluídico simplifica a manipulação do dialisato, tornando a amostragem de microdiálise mais acessível aos laboratórios de neurociência. O chip pode ser modificado para realizar análises múltiplas pelo direcionamento de alíquotas do dialisato a diferentes compartimentos para diferentes derivatizações. O chip microfluídico promete tornar análises complexas acessíveis a mais laboratórios a baixo custo.

Termos Importantes

água deionizada	cromatografia eletrocínética	eluição por gradiente	polímero impresso
coeficiente de seletividade	micelar	empilhamento	molecularmente
cromatografia de afinidade	cromatografia iônica	equilíbrio de Donnan	pré-concentração
cromatografia de exclusão	deteção indireta	filtração em gel	resina
molecular	diálise	gel	substância hidrofóbica
cromatografia de interação	eletrocromatografia capilar	injeção eletrocínética	surfactante
hidrofóbica	eletroforese	injeção hidrodinâmica	trocador aniônico
cromatografia de par iônico	eletroforese capilar	ligação cruzada	trocador catiônico
cromatografia de supressão	eletroforese capilar de zona	micela	volume morto
iônica	eletroforese capilar em gel	mobilidade	
cromatografia de troca iônica	eletrosmose		

Resumo

A cromatografia de troca iônica emprega resinas e géis com grupos carregados covalentemente ligados que atraem os contraíons do soluto (e que excluem os íons que possuem a mesma carga da resina). As resinas de poliestireno são úteis para a separação de íons pequenos. Quanto maior forem as ligações cruzadas em uma resina, maior a sua capacidade, a sua seletividade e o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Os géis de troca iônica baseados em celulose e dextrano têm tamanhos de poro grandes e baixa densidade de carga, sendo apropriados para a separação de macromoléculas. Certos sólidos inorgânicos possuem propriedades de troca iônica e são úteis em casos extremos de temperatura e radiação. Os trocadores de íons operam pelo princípio da lei da ação das massas, executando normalmente uma separação através de um gradiente de força iônica crescente. A cromatografia de interação hidrofóbica zwitteriônica pode separar ânions e cátions na mesma coluna.

Na cromatografia de supressão iônica, uma coluna de separação separa os íons de interesse, e uma membrana supressora converte o eluente em uma forma não iônica, de modo que os analitos podem ser detectados por suas condutividades elétricas. Alternativamente, a cromatografia iônica sem supressão de íons usa uma única coluna de troca iônica e um eluente de baixa concentração. Se o eluente absorve luz, a detecção espectrofotométrica indireta é conveniente e sensível. A cromatografia de par iônico utiliza um surfactante iônico no eluente para fazer uma coluna de fase reversa funcionar como uma coluna de troca iônica.

A cromatografia de exclusão molecular é usada nas separações baseadas no tamanho molecular e para determinações de massas moleculares de macromoléculas. A exclusão molecular é baseada na incapacidade relativa de moléculas grandes entrarem nos poros da fase estacionária. As moléculas pequenas entram nesses espaços e, portanto, apresentam tempos de eluição maiores do que as moléculas grandes. Na cromatografia de afinidade, a fase estacionária retém um determinado soluto em uma mistura complexa. Após todos os outros componentes terem sido eluídos, a espécie desejada é liberada por uma mudança nas condições. Na cromatografia de interação hidrofóbica, concentrações elevadas de sulfato de amônio induzem as protef-

nas a aderir a uma fase estacionária hidrofóbica. Um gradiente de concentração de sal decrescente é aplicado para aumentar a solubilidade de proteínas na água e eluí-las da coluna.

Na eletroforese capilar de zona, os íons são separados pelas diferenças de suas mobilidades em um campo elétrico intenso aplicado entre as extremidades de um tubo capilar de sílica. Quanto maior a carga e menor o raio hidrodinâmico, maior a mobilidade eletroforética. Normalmente, a parede de um capilar é negativa e a solução é transportada do anodo para o catodo pela eletrosmose dos cátions na dupla camada elétrica. Os cátions de soluto chegam primeiro ao detector, seguidos das espécies neutras, seguidas pelos ânions do soluto (se a eletrosmose for mais forte do que a eletroforese). A mobilidade aparente é a soma da mobilidade eletroforética mais a mobilidade eletrosmótica (que é a mesma para todas as espécies). A dispersão de zona (o alargamento de banda) surge principalmente a partir da difusão longitudinal e do comprimento finito da amostra injetada. O empilhamento dos íons do soluto no capilar ocorre quando a amostra tem uma condutividade baixa. O fluxo eletrosmótico é reduzido em pH baixo, pois os grupos Si-O⁻ da superfície estão protonados. Os grupos Si-O⁻ podem ser mascarados pelos cátions da poliamina, e a carga na parede pode ser invertida por um surfactante catiônico, que forma uma bicamada ao longo da parede. Revestimentos covalentes reduzem a eletrosmose e a adsorção na parede. A injeção hidrodinâmica da amostra é feita por pressão ou sifonação; a injeção eletrocínética usa um campo elétrico. A absorbância no ultravioleta é comumente usada para detecção. A cromatografia eletroforética micelar usa micelas como uma fase pseudoestacionária para separar moléculas neutras e íons, que podem ser concentrados por empilhamento. A eletrocromatografia capilar é essencialmente igual à CLAE, mas a fase móvel se movimenta devido à eletrosmose ao invés da pressão. A eletroforese capilar em gel separa macromoléculas por peneiramento. Ao contrário da cromatografia de exclusão molecular, as moléculas pequenas se movem mais rápido na eletroforese em gel. Dispositivos microfluídicos (“laboratórios num chip”) usam o fluxo eletrosmótico ou hidrodinâmico em canais fabricados por litografia, para fazer reações e análises químicas.

Exercícios

25-A. O sulfato de vanadila (VOSO_4 , MF 163,00), disponível comercialmente, encontra-se contaminado por H_2SO_4 (MF 98,08) e H_2O . Uma solução foi preparada pela dissolução de 0,244 7 g de VOSO_4 comercial em 50,0 mL de água. Análises espectrofotométricas indicaram que a concentração do

íon VO^{2+} , azul, é 0,024 3 M. Uma amostra de 5,00 mL passou através de uma coluna de troca catiônica carregada com H^+ . Quando o VO^{2+} proveniente dos 5,00 mL de amostra se ligou à coluna, o H^+ liberado consumiu 13,03 mL de NaOH 0,022 74 M para ser titulado. Determine a porcentagem ponderal de

cada componente (VO_2SO_4 , H_2SO_4 e H_2O) no sulfato de vanadila comercial.

25-B. O produto comercial Blue Dextran 2000 foi eluído durante a filtração em gel em um volume de 36,4 mL a partir de uma coluna de $2,0 \times 40$ cm (diâmetro \times comprimento) de Sephadex G-50, que fraciona moléculas na faixa de massa molecular entre 1 500 e 30 000.

(a) Em que volume de retenção a hemoglobina seria esperada (massa molecular 64 000)?

(b) Suponha que $^{22}\text{NaCl}$ radioativo, que não é adsorvido na coluna, seja eluído em um volume de 109,8 mL. Qual seria o volume de retenção de uma molécula com $K_{\text{méd}} = 0,65$?

Problemas

Cromatografia de Troca Iônica e Cromatografia Iônica

25-1. Estabeleça o propósito das colunas de separação e de supressão na cromatografia de supressão iônica. Na cromatografia catiônica, por que o supressor é uma membrana de troca aniônica?

25-2. Estabeleça os efeitos do aumento do número de ligações cruzadas em uma coluna de troca iônica.

25-3. O que é água deionizada? Que espécies de impurezas não são removidas por deionização?

25-4. A capacidade de troca de uma resina de troca iônica pode ser definida como o número de mols de sítios eletricamente carregados por grama de resina seca. Descreva como você mediria a capacidade de troca de uma resina de troca aniônica usando NaOH padrão, HCl padrão ou qualquer outro reagente que você queira.

25-5. Considere uma proteína com uma carga líquida negativa adsorvida em um gel de troca aniônica em pH 8.

(a) Como um gradiente de pH (de pH 8 até um valor inferior de pH) será útil para eluir a proteína? Suponha que a força iônica do eluente é mantida constante.

(b) Como um gradiente de força iônica (em pH constante) seria útil para a eluição da proteína?

25-6. O que significa a representação 200/400 mesh em um frasco de fase estacionária cromatográfica? Qual é a faixa de tamanho dessas partículas? (Veja a Tabela 27-2.) Que partículas são menores, as de 100/200 mesh ou 200/400 mesh?

25-7. Proponha um esquema para a separação da trimetilamina, dimetilamina, metilamina e amônia por meio de uma cromatografia de troca iônica.

25-8. Suponha que uma resina de troca iônica (R^-Na^+) seja imersa em uma solução de NaCl. Considere a concentração de R^- na resina como sendo igual a 3,0 M.

(a) Qual será a razão $[\text{Cl}^-]_{\text{ext}}/[\text{Cl}^-]_{\text{int}}$ se $[\text{Cl}^-]_{\text{ext}}$ é igual a 0,10 M?

(b) Qual será a razão $[\text{Cl}^-]_{\text{ext}}/[\text{Cl}^-]_{\text{int}}$ se $[\text{Cl}^-]_{\text{ext}}$ é igual a 1,0 M?

(c) A fração de eletrólito no interior da resina aumentará ou diminuirá quando a concentração externa de eletrólito aumenta?

25-9. Balanço de material. Se você pretende medir todos os ânions e cátions em uma amostra desconhecida, pode verificar a qualidade dos seus resultados sabendo que o número total de cargas positivas deve ser igual ao número total de cargas negati-

25-C. Considere uma experiência de eletroforese capilar feita em pH próximo a 9, em que o fluxo eletrosmótico é mais forte que o fluxo eletroforético.

(a) Desenhe uma figura do capilar, mostrando onde se situam o anodo, o catodo, o injetor e o detector. Mostre a direção do fluxo eletrosmótico e a direção do fluxo eletroforético de um cátion e de um ânion. Mostre a direção do fluxo resultante.

(b) Usando a Tabela 14-1, explique por que o Cl^- tem um tempo de migração menor do que o I^- . Faça a previsão se o Br^- terá um tempo de migração menor que o do Cl^- ou maior do que o do I^- .

(c) Por que a mobilidade do I^- é maior que a mobilidade do Cl^- ?

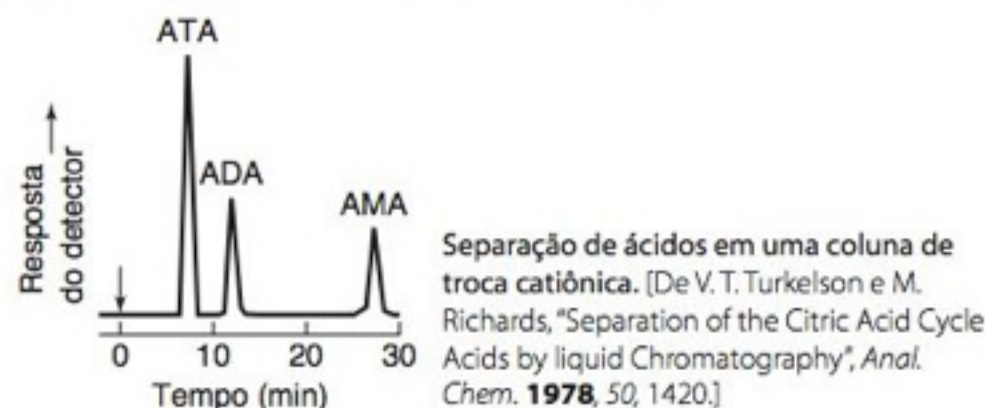
vas. Na Figura 25-7 as concentrações de cátions e ânions na água de uma lagoa estão expressas em $\mu\text{g/L}$. Determine a concentração total de carga negativa e de carga positiva (mol/L) para avaliar a qualidade da análise. O que você conclui a respeito desta análise?

25-10. (a) Explique como ânions e cátions podem ser separados por cromatografia de interação hidrofílica na Figura 25-5 usando a fase estacionária zwitteriônica na Figura 24-14. Por que o gradiente vai de um valor alto para um baixo de CH_3CN ?

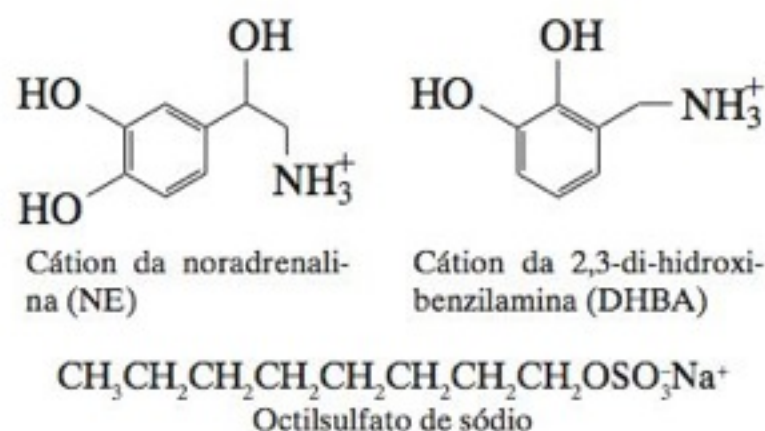
(b) A eluição isocrática com 20% em volume de acetonitrila mais 80% em volume de um tampão aquoso não separa o íon Na^+ do íon Cl^- . O eluente com 40% em volume de acetonitrila mais 60% em volume de um tampão aquoso dá uma separação na linha de base. Sugira uma explicação.

25-11. Na separação de proteínas por cromatografia de interação hidrofóbica, por que a força do eluente aumenta com a *diminuição* da concentração do sal no eluente aquoso?

25-12. Na cromatografia de exclusão de íons, os íons são separados de não eletrólitos por meio de uma coluna de troca iônica. Os não eletrólitos penetram na fase estacionária, enquanto a metade dos íons é repelida pelas cargas fixas presentes na coluna. Como os eletrólitos têm acesso a um volume da coluna menor, eles são eluídos antes dos não eletrólitos. O cromatograma visto a seguir mostra a separação entre o ácido tricloroacético (ATA, $\text{p}K_a = 0,5$), o ácido dicloroacético (ADA, $\text{p}K_a = 1,1$) e o ácido monocloroacético (AMA, $\text{p}K_a = 2,86$) pela passagem através de uma resina de troca iônica eluída com HCl 0,01 M. Explique como os três ácidos são separados e por que a sua eluição se faz na ordem que é vista a seguir.



25-13. A noradrenalina (norepinefrina) (NE), presente na urina humana, pode ser determinada por cromatografia de troca iônica usando-se uma fase estacionária de octadecilsilano e octilsulfato de sódio como aditivo na fase móvel. Usa-se detecção eletroquímica (oxidação a 0,65 V contra $\text{Ag}|\text{AgCl}$) com 2,3-di-hidroxibenzilamina (DHBA) como padrão interno.



(a) Explique o mecanismo físico pelo qual ocorre a separação de pares de íons.

(b) Uma amostra de urina, contendo uma quantidade desconhecida de NE e uma concentração constante de DHBA adicionada, deu uma razão entre a altura dos picos no detector de $\text{NE/DHBA} = 0,298$. Foram feitas a seguir pequenas adições de NE padrão, chegando-se aos seguintes resultados:

Concentração adicionada de NE (ng/mL)	Razão entre a altura dos picos de NE/DHBA
12	0,414
24	0,554
36	0,664
48	0,792

Usando o tratamento gráfico mostrado na Seção 5-3, determine a concentração de NE na amostra original de urina.

25-14. A decomposição do ditionito ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) foi estudada por cromatografia em uma coluna de troca aniônica, eluída com 1,3,6-naftalenossulfonato trissódico 20 mM em 90% $\text{H}_2\text{O}/10\% \text{CH}_3\text{CN}$ (v/v), com detecção ultravioleta em 280 nm. Uma solução de ditionito de sódio, armazenada por 34 dias com ausência de ar, deu cinco picos identificados como SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ e $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$. Todos os picos tiveram absorvância *negativa*. Explique por quê:

25-15. (a) Suponha que o reservatório da Figura 25-8 contenha 1,5 L de K_2PO_4 2,0 M. Por quantas horas o reservatório pode fornecer solução de KOH a um fluxo de 1,0 mL/min, considerando-se possível um consumo de 75% de K^+ no reservatório?

(b) Quais os valores inicial e final de corrente seriam requeridos para produzir um gradiente de KOH de 5,0 mM a 0,10 M, a um fluxo de 1,0 mL/min?

25-16. O sistema na Figura 25-8 pode ser adaptado para produzir o eluente ácido forte, ácido metanossulfônico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}^+$). Para isto, a polaridade dos eletrodos é invertida e o reservatório pode conter $\text{NH}_4^+\text{CH}_3\text{SO}_3^-$. A membrana de barreira e o leito da resina na parte inferior da figura devem ser ambos trocadores aniônicos carregados com CH_3SO_3^- . Esquematize este sistema e escreva todas as reações que ocorrem em cada parte.

Cromatografia de Exclusão Molecular e de Afinidade

25-17. (a) Como a cromatografia por exclusão molecular pode ser usada na determinação da massa molecular de uma proteína?

(b) Qual o tamanho do poro na Figura 25-17 mais adequado para a cromatografia de moléculas com massa molecular próxima a 100 000?

25-18. Uma coluna de filtração em gel tem um raio (r) de 0,80 cm e um comprimento (l) de 20,0 cm.

(a) Calcule o volume (V_i) da coluna, que é igual a $\pi r^2 l$.

(b) Determinou-se que o volume morto (V_o) como 18,1 mL, e o volume total da fase móvel foi igual a 35,8 mL. Determine $K_{\text{méd}}$ para um soluto eluído em 27,4 mL.

25-19. Os compostos ferritina (massa molecular 450 000), transferrina (massa molecular 80 000) e citrato férrico foram separados por cromatografia de exclusão molecular em Bio-Gel P-300. A coluna tinha um comprimento de 37 cm e um diâmetro de 1,5 cm. Foram coletadas frações do eluato com 0,65 mL. O máximo de cada um dos picos se originou nas seguintes frações: ferritina, 22; transferrina, 32; e citrato férrico, 84. (Isto é, o pico da ferritina apareceu em um volume de eluição igual a $22 \times 0,65 = 14,3$ mL.) Supondo que a ferritina seja eluída no volume morto e que o citrato férrico seja eluído em V_m , determine o valor de $K_{\text{méd}}$ para a transferrina.

25-20. (a) O volume morto na Figura 25-17 é o volume no qual as curvas crescem, à esquerda, verticalmente. Qual a menor massa molecular das moléculas excluídas por uma coluna com tamanho de poro igual a 10 nm?


(b) Qual é a massa molecular das moléculas eluídas em 6,5 mL na coluna de 10 nm?

25-21. Uma coluna de CLAE com resina de exclusão molecular de poliestireno tem um diâmetro de 7,8 mm e um comprimento de 30 cm. As porções sólidas das partículas do gel ocupam 20% do volume, os poros ocupam 40% e o volume existente entre as partículas ocupa 40%.

(a) Em que volume seria esperado emergir as moléculas que são totalmente excluídas?

(b) Em que volume seria esperado as moléculas menores?

(c) Uma mistura de polietilenoglicóis de várias massas moleculares é eluída entre 23 e 27 mL. Qual o significado desse resultado em relação ao mecanismo de retenção desses solutos na coluna?

25-22.  As substâncias na tabela a seguir foram cromatografadas por uma coluna de filtração em gel. Determine a massa molecular da substância desconhecida.

Composto	V_r (mL)	Massa molecular (Da)
Dextrana azul 2000	17,7	2×10^6
Aldolase	35,6	158 000
Catalase	32,3	210 000
Ferritina	28,6	440 000
Tiroglobulina	25,1	669 000
Substância desconhecida	30,3	?

Eletroforese Capilar

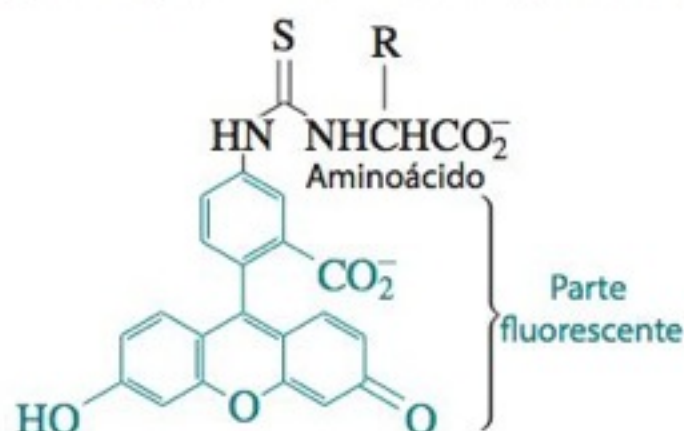
25-23. O que é eletrosmose?

25-24. Vemos, na tabela a seguir, as velocidades de eletrosmose de soluções tamponadas em um capilar de sílica nua e em um outro capilar com grupos aminopropil (sílica— $\text{Si—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) ligados covalentemente à parede. Um sinal positivo significa que o fluxo é na direção do catodo. Explique os sinais e os valores relativos do módulo das velocidades.

Parede do capilar	Velocidade eletrosmótica (mm/s) para $E = 4,0 \times 10^4$ V/m	
	pH 10	pH 2,5
Sílica nua	+ 3,1	+ 0,2
Sílica modificada por grupos aminopropil	+ 1,8	- 1,3

FONTE: K. Emoto, J. M. Harris e M. van Alstine, "Grafting Poly(ethylene glycol) Epoxide to Amino-Derivatized Quartz: Effect of Temperature and pH on Grafting Density," *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3751.

25-25. Derivados fluorescentes de aminoácidos separados por eletroforese capilar de zona tiveram tempos de migração na seguinte ordem: arginina (a mais rápida de todas) < fenilalanina < asparagina < serina < glicina (a mais lenta de todas). Explique por que a arginina apresenta o menor tempo de migração



25-26. Em condições ideais, qual é a principal fonte de alargamento de banda na eletroforese capilar?

25-27. Considere a eletroforese da heparina na Figura 25-11.

(a) A eletroforese foi conduzida em pH 2,8, no qual os grupos sulfato são negativos. Por que foi usada a polaridade reversa (extremidade do detector positiva)?

(b) A força iônica de amostras com 30 mg/mL de heparina é maior que a de amostras típicas para eletroforese. Qual é a vantagem de uma concentração elevada de tampão (fosfato 0,6 M)?

(c) Um capilar estreito (diâmetro de 25 μ m) foi escolhido para ser compatível com o tampão de alta força iônica. Qual é a vantagem do capilar estreito?

(d) O Li^+ tem menor mobilidade que o Na^+ . Explique por que o fosfato de lítio pode ser usado em um campo elétrico mais alto ao invés do fosfato de sódio para gerar a mesma corrente. Qual é a vantagem de um campo elétrico mais alto para essa separação?

25-28. (a) Um canal de eletroforese capilar, produzido em uma placa de vidro, possui uma seção retangular de 12×50 μ m. Se uma amostra tem um volume de 100 pL, qual o tamanho da zona da amostra (em mm)?

(b) Se a amostra percorre 24 mm em 8 s para alcançar o detector, qual é o desvio-padrão na largura de banda em consequência do comprimento finito da zona de injeção? (Sugestão: Veja a Equação 22-32.)

(c) Se o coeficiente de difusão de um soluto é $1,0 \times 10^{-8}$ m^2/s , qual é a contribuição da difusão (desvio-padrão) para o alargamento de banda?

(d) Qual é o alargamento total de banda esperado na linha base ($w = 4\sigma$), levando em conta as respostas das duas questões anteriores?

25-29. Estabeleça três métodos diferentes para diminuir o fluxo eletrosmótico. Por que a direção do fluxo eletrosmótico muda quando um capilar de sílica é lavado com um surfactante catiônico?

25-30. Explique como as moléculas neutras podem ser separadas por cromatografia eletrocinética micelar. Por que este processo é uma forma de cromatografia?

25-31. (a) Qual a diferença de pressão necessária para injetar uma amostra igual a 1,0% do comprimento de um capilar de 60,0 cm em 4,0 s se o diâmetro do capilar é de 50 μ m? Admita que a viscosidade da solução seja 0,001 0 kg/(m \cdot s).

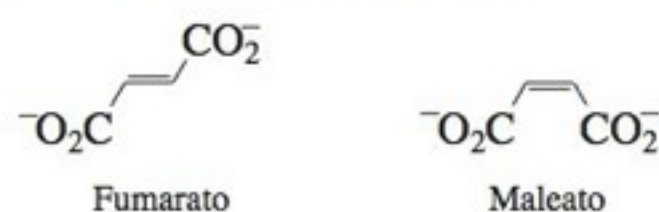
(b) A pressão exercida por uma coluna de água de altura h é $h\rho g$, onde ρ é a massa específica da água e g a aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m/s}^2$). A que altura seria necessário elevar o frasco de amostra para criar a pressão necessária para injetar a amostra em 4,0 s? É possível elevar a entrada da coluna para essa altura? Como você poderia obter a pressão desejada?

25-32. (a) Quantos mols de analito estão presentes em uma solução 10,0 μ M, que ocupa 1,0% do comprimento de um capilar de 25 μ m \times 60,0 cm?

(b) Qual a diferença de potencial elétrico necessária para injetar essa quantidade de mols dentro de um capilar em 4,0 s se a amostra tem 1/10 da condutividade do eletrólito secundário, $\mu_{\text{ap}} = 3,0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ e a concentração da amostra é 10,0 μ M?

25-33. Determine o número de pratos teóricos para o pico eletroforético da Figura 25-23. Use a Equação 22-29 para picos assimétricos para determinar o número de pratos para o pico cromatográfico.

25-34. (a) Uma molécula com uma cadeia longa e fina tem um coeficiente de atrito maior que uma molécula pequena e volumosa. Faça uma previsão, entre o fumarato e o maleato, de quem tem maior mobilidade eletroforética.



(b) A eletroforese foi feita com o polo positivo na área de injeção e o polo negativo na área de detecção. Em pH 8,5, ambos os ânions têm carga igual a -2. O fluxo eletrosmótico a partir do terminal positivo para o terminal negativo é maior do que o fluxo eletroforético, de modo que esses dois ânions têm uma migração resultante, no capilar da eletroforese, do polo positivo para o polo negativo. Com base na sua resposta para (a), faça uma previsão da ordem de eluição das duas espécies.

(c) Em pH 4,0, ambos os ânions têm carga próximo a -1, e o fluxo eletrosmótico é fraco. Portanto, a eletroforese é feita com o terminal de injeção negativo e o terminal de detecção positivo. Os ânions migram do terminal negativo do capilar para o terminal positivo. Faça a previsão da ordem de eluição.

25-35. (a) Uma determinada solução em um determinado capilar, tem uma mobilidade eletrosmótica de $1,3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ em pH 2, e de $8,1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ em pH 12. Quanto tempo um soluto neutro levará para percorrer 52 cm do injetor ao detector se são aplicados 27 kV ao longo do tubo capilar com 62 cm de comprimento em pH 2? E em pH 12?

(b) Um analito aniônico tem uma mobilidade eletroforética de $-1,6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Quanto tempo ele levará para atingir o detector em pH 2? E em pH 12?

25-36. A Figura 25-27 mostra o efeito na resolução do aumento da diferença de potencial elétrica aplicada de 28 para 120 kV.

(a) Qual é a razão esperada entre os tempos de migração ($t_{120 \text{ kV}}/t_{28 \text{ kV}}$) nos dois experimentos? Determine os tempos de migração para o pico 1 e determine a razão observada.

(b) Qual a razão esperada entre o número de pratos ($N_{120 \text{ kV}}/N_{28 \text{ kV}}$) nos dois experimentos?

(c) Qual a razão esperada entre as larguras de banda ($\sigma_{120 \text{ kV}}/\sigma_{28 \text{ kV}}$)?


(d) Qual é a explicação física do por que o aumento da diferença de potencial elétrico aplicada diminui a largura de banda e aumenta a resolução?

25-37. Na tabela a seguir, vemos o comportamento que foi observado em eletroforese capilar para o álcool benzílico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$). Faça um gráfico do número de pratos contra o valor do campo elétrico e explique o que acontece quando o campo elétrico aplicado aumenta.

Campo elétrico (V/m)	Número de pratos teóricos
6 400	38 000
12 700	78 000
19 000	96 000
25 500	124 000
31 700	124 000
38 000	96 000

25-38. Determine a largura a meia altura do pico do $^{35}\text{Cl}^-$ na Figura 25-36 e calcule o número de pratos teóricos. O capilar tinha 40,0 cm de comprimento. Determine a altura do prato.


25-39. O tempo de migração do Cl^- em um experimento de eletroforese capilar de zona é de 17,12 min, e o tempo de migração do I^- é de 17,78 minutos. Usando as mobilidades da Tabela 14-1, faça a previsão do tempo de migração do Br^- . (O valor observado é de 19,6 minutos.)

25-40.  *Determinação da massa molecular por eletroforese em gel-dodecil sulfato de sódio.* A ferritina é uma proteína oca armazenadora de ferro⁶¹ que consiste de 24 subunidades que são uma mistura variável de cadeias pesadas (P) ou leves (L), arranjadas em simetria octaédrica. O centro oco da proteína, com um diâmetro de 8 nm, pode armazenar até 4 500 átomos de ferro, na forma aproximada do mineral ferridrita ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). O ferro(II) entra na proteína através de oito poros localizados nos eixos triplamente simétricos do octaedro. A oxidação a Fe(III) ocorre em sítios catalíticos nas cadeias P. Outros sítios no interior das cadeias L parecem nuclear a cristalização da ferridrita.

Os tempos de migração de padrões da proteína e das subunidades da ferritina são apresentadas na tabela a seguir. Faça um gráfico do $\log(\text{massa molecular})$ versus $1/(\text{tempo de migração relativo})$, onde o tempo de migração relativo = $(\text{tempo de migração})/(\text{tempo de migração de um corante marcador})$. Calcule a massa molecular das cadeias leve e pesada da ferritina. As massas das cadeias, calculadas por sequenciamento de aminoácidos, são 19 766 e 21 099 Da.

Proteína	Massa molecular (Da)	Tempo de migração (min)
Corante marcador Alaranjado G	pequeno	13,17
α -Lactoalbumina	14 200	16,46
Anidrase carbônica	29 000	18,66
Ovoalbumina	45 000	20,16
Albumina de soro bovino	66 000	22,36
Fosforilase B	97 000	23,56
β -Galactosidase	116 000	24,97
Miosina	205 000	28,25
Ferritina de cadeia leve		17,07
Ferritina de cadeia pesada		17,97

FONTE: J. K. Grady, J. Zang, T. M. Laue, P. Arosio e N. D. Chasteen, "Characterization of the H- and L- Subunit Ratios in Ferritins by Sodium Dodecyl Sulfate-Capillary Gel Electrophoresis," *Anal. Biochem.* **2002**, 302, 263.

25-41.  *Escala de carga para proteínas.* A mobilidade eletroforética é proporcional à carga. Se os membros de uma escala de carga (Figura 25-26) têm o mesmo coeficiente de atrito (isto é, têm o mesmo tamanho e a mesma forma), então, a carga de uma proteína não modificada dividida pela sua mobilidade eletroforética, z_0/μ_0 , é igual à carga do enésimo membro da escala dividida pela sua mobilidade eletroforética, $(z_0 + \Delta z_n)/\mu_n$. Igualando entre si essas duas expressões e rearranjando o resultado temos

$$\Delta z_n = z_0 \left(\frac{\mu_n}{\mu_0} - 1 \right)$$

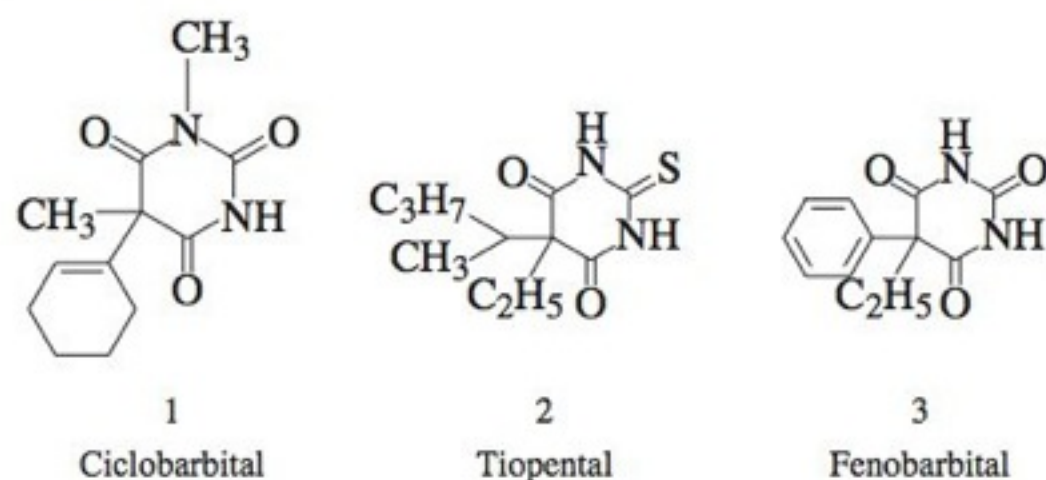
onde z_0 é a carga da proteína não modificada, Δz_n é a diferença de carga entre a enésima proteína modificada e a proteína não modificada, μ_n é a mobilidade eletroforética da enésima proteína modificada e μ_0 é a mobilidade eletroforética da proteína não modificada. O tempo de migração para a molécula marcadora neutra na Figura 25-26, é 308,5 s. O tempo de migração da proteína não modificada é 343,0 s. Os outros membros da escala de carga, têm tempos de migração de 355,4, 368,2, 382,2, 395,5, 409,1, 424,9, 438,5, 453,0, 467,0, 482,0, 496,4, 510,1, 524,1, 536,9, 551,4, 565,1, 577,4 e 588,5 s. Calcule a mobilidade eletroforética de cada proteína e faça um gráfico de Δz_n contra $(\mu_n/\mu_0) - 1$. Se os pontos se localizam sobre uma linha reta, a inclinação da reta é a carga da proteína não modificada, z_0 . Faça o gráfico, sugira uma explicação para a sua forma e determine o valor de z_0 .

25-42. Resolução. Suponha que a mobilidade eletrosmótica de uma solução é $+1,61 \times 10^{-7} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Quantos pratos teóricos são necessários para separar sulfato de brometo com resolução igual a 2,0? Use a Tabela 14-1 para obter as mobilidades e a Equação 23-30 para o cálculo da resolução.

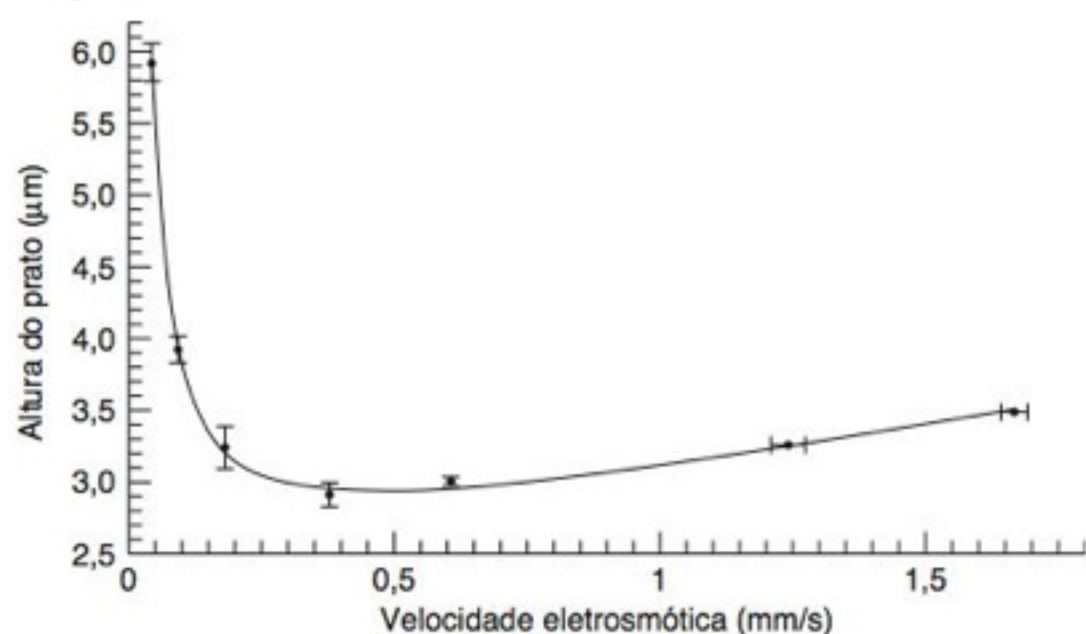
25-43. As vitaminas solúveis em água, niacinamida (um composto neutro), riboflavina (um composto neutro), niacina (um ânion) e tiamina (um cátion), foram separadas por cromatografia eletrocínética micelar em tampão borato 15 mM (pH 8,0) com dodecil sulfato de sódio 50 mM. Os tempos de migração foram: niacinamida (8,1 min), riboflavina (13,0 min), niacina (14,3 min) e tiamina (21,9 min). Qual teria sido a ordem na ausência do dodecil sulfato de sódio? Que composto é mais solúvel nas micelas?

25-44. Quando os três compostos vistos a seguir são separados por cromatografia eletrocínética micelar em pH 9,6, três picos são observados. Quando α -ciclodextrina 10 mM é adicionada

ao tampão de corrida, dois dos três picos são resolvidos em dois picos, fornecendo um total de cinco picos. Explique essa observação e faça uma previsão de qual composto não é resolvido em mais picos.



25-45. Um gráfico de van Deemter para a separação de corantes neutros por cromatografia eletrocínica micelar é apresentado a seguir.⁶²



(a) Explique por que a altura do prato aumenta em velocidades baixas e altas.

(b) O termo A na Equação de van Deemter, correspondente ao percurso irregular de fluxo, deve ser igual a 0 no caso ideal de uma cromatografia eletrocínica micelar. O valor observado de A é 2,32 μm , responsável por dois terços do alargamento de banda na velocidade ótima. Sugira algumas razões por que A não é igual a 0.

25-46. Para obtermos a melhor separação entre dois ácidos fracos na eletroforese capilar, faz sentido usar o pH em que a diferença de cargas é máxima. Prepare uma planilha para examinar as cargas do ácido malônico e do ácido ftálico em função do pH. Em que valor de pH a diferença é máxima?

25-47. Otimizando uma separação de ácidos. O ácido benzoico contendo ^{16}O pode ser separado do ácido benzoico contendo ^{18}O por uma eletroforese em pH adequado, pois eles têm constantes de dissociação ácida ligeiramente diferentes. A diferença na mobilidade é causada pela fração diferente de cada ácido na forma aniônica, A^- . Denominando essa fração de α , podemos escrever



onde K é a constante de equilíbrio. Quanto maior a fração de ácido na forma A^- , mais rápido ele migrará pela ação do campo elétrico. Pode ser mostrado que, para a eletroforese, o máxi-

mo de separação ocorrerá quando $\Delta\alpha/\sqrt{\alpha}$ é um máximo. Nesta expressão, $\Delta\alpha = ^{16}\alpha - ^{18}\alpha$, e $\bar{\alpha}$ é a fração média de dissociação $[= \frac{1}{2}(^{16}\alpha + ^{18}\alpha)]$.

(a) Vamos representar a razão entre as constantes de dissociação dos ácidos como $R = ^{16}K/^{18}K$. Em geral, R estará próximo à unidade. Para o ácido benzoico, $R = 1,020$. Abrevie ^{16}K como K e escreva $^{18}K = K/R$. Obtenha uma expressão para $\Delta\alpha/\sqrt{\alpha}$ em termos de K , $[\text{H}^+]$ e R . Como ambas as constantes de equilíbrio são aproximadamente iguais (R é próxima da unidade), faça $\bar{\alpha}$ igual a $^{16}\alpha$ na sua expressão.

(b) Determine o valor máximo de $\Delta\alpha/\sqrt{\alpha}$, fazendo a derivada em relação a $[\text{H}^+]$ e igualando-a a 0. Mostre que a diferença máxima na mobilidade dos isótopos do ácido benzoico ocorre quando $[\text{H}^+] = (K/2R)(1 + \sqrt{1 + 8R})$.

(c) Mostre que para $R \approx 1$, a expressão do item anterior se reduz a $[\text{H}^+] = 2K$, ou $\text{pH} = \text{p}K - 0,30$. Isto é, a separação eletroforética máxima deve ocorrer quando o tampão presente na coluna tem $\text{pH} = \text{p}K - 0,30$, independentemente do valor exato de R .⁶³

25-48. (a) A espectrometria de mobilidade iônica (Seção 21-3) é eletroforese em fase gasosa. Descreva o princípio da espectrometria de mobilidade iônica e estabeleça as analogias entre esta técnica e a eletroforese capilar.

(b) Como na eletroforese, a velocidade, u , de um íon em fase gasosa é $u = \mu E$, onde μ é a mobilidade do íon e E é o campo elétrico ($E = V/L$, onde V é a diferença de potencial aplicada entre a distância L). Na espectrometria de mobilidade iônica, o tempo para ir da entrada até o detector (Figura 22-20a) é chamado de tempo de deslocamento, t_d . O tempo de deslocamento depende da diferença de potencial: $t_d = L/u = L/(\mu E) = L/(\mu(V/L)) = L^2/\mu V$. O número de pratos é $N = 5,55(t_d/w_{1/2})^2$, onde $w_{1/2}$ é a largura a meia altura do pico. No caso ideal, a largura do pico depende somente da largura do pulso de entrada que admite íons para o tubo de desvio e do alargamento difusivo de banda dos íons enquanto eles migram.⁶⁴

$$w_{1/2}^2 = \underbrace{t_g^2}_{\text{Largura inicial do pulso de entrada}} + \underbrace{\left(\frac{16kT \ln 2}{Vez}\right)t_d^2}_{\text{Alargamento difusivo}}$$

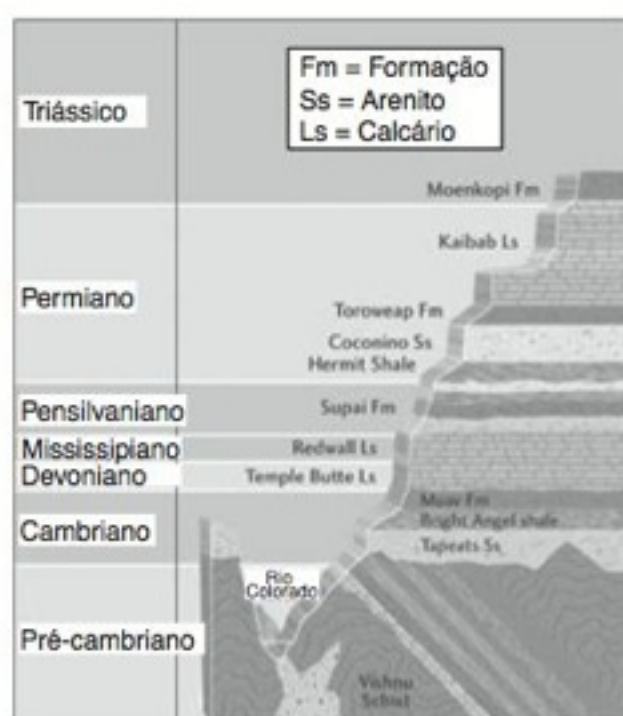
onde t_g é o tempo em que a entrada de íons está aberta, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, V é a diferença de potencial entre a entrada e o detector, e é carga elementar e z é a carga do íon. Faça um gráfico de N versus V ($0 \leq V \leq 20\,000$) para um íon com $\mu = 8 \times 10^{-5} \text{ m}^2 (\text{V} \cdot \text{s})$ e $t_g = 0, 0,05$ e $0,2$ ms a 300 K. Considere o comprimento da região de deslocamento como sendo $L = 0,2$ m. Explique a forma das curvas. Qual a desvantagem de utilizar t_g curto?

(c) Por que diminuindo T , N aumenta?

(d) Em um espectrômetro de mobilidade iônica bem ajustado, o íon protonado da arginina ($z = 1$) tem um tempo de deslocamento de 24,925 ms e $w_{1/2} = 0,154$ ms a 300 K. Calcule N . Para $V = 12\,500$ V e $t_g = 0,05$ ms, qual é o número de pratos teóricos?

(e) A resolução é calculada por $R = (\sqrt{N}/4)(\gamma - 1)$, onde γ é a razão entre os tempos de deslocamento de dois componentes. Em um espectrômetro de mobilidade iônica bem ajustado, a leucina protonada apresentou $t_d = 22,5$ ms e a isoleucina protonada apresentou $t_d = 22,0$ ms. Ambos possuem $N \approx 80\,000$. Qual é a resolução dos dois picos?

A ESCALA DE TEMPO GEOLÓGICA E A ANÁLISE GRAVIMÉTRICA



Camadas de rochas expostas no Grand Canyon pela ação erosiva do rio Colorado mostram uma janela histórica de bilhões de anos da Terra. [Esquerda: Adaptado de F. Press, R. Siever, J. Gratzinger e T. H. Jordan, *Understanding Earth*, 4th ed. (New York: W. H. Freeman and Company, 2004). Direita: Carol Polich/Lonely Planet Images.]

No século XIX, os geólogos perceberam que, com o passar do tempo, novas camadas de rocha (*estratos*) se depositavam sobre as camadas mais antigas. Fósseis característicos de cada camada ajudaram os cientistas a identificar em todo o mundo a formação de estratos com uma mesma idade geológica. Entretanto, a idade real de cada camada permanecia desconhecida.

Ernest Rutherford, Frederick Soddy, Bertram Boltwood e Robert Strutt mostraram, no início do século XX, que o urânio decaía em chumbo mais oito átomos de hélio, com uma meia-vida de vários bilhões de anos. Rutherford estimou a idade de uma rocha a partir de seus teores de U e de He. Boltwood obteve idades mais exatas de minerais determinando neles os teores de U e de Pb.

Em 1910, com 20 anos, Arthur Holmes, um estudante de geologia do Imperial College, em Londres, foi a primeira pessoa a determinar as idades atuais de minerais formados em tempos geológicos específicos. Holmes supôs que, quando um mineral contendo U cristalizava, ele deveria estar relativamente livre de impurezas como o Pb. Uma vez que o mineral se solidificava, o Pb começaria a se acumular. A razão Pb/U funciona, então, como um “relógio” da idade do mineral, indicando há quanto tempo o mineral cristalizou. Holmes determinou o conteúdo de U por meio da velocidade de produção do gás radioativo Rn. Para determinar o teor de Pb, ele *fundiu* cada amostra de mineral em bórax, dissolveu a massa fundida em ácido e, quantitativamente, precipitou quantidades de PbSO₄ da ordem de miligramas. A razão Pb/U = 0,045 g/g em 15 minerais era, aproximadamente, constante, e isso foi consistente com a hipótese de que o Pb é o produto final do decaimento radioativo e que pouco Pb estava inicialmente presente quando o mineral cristalizou. A idade calculada dos minerais do “período Devoniano” era de 370 milhões de anos – quatro vezes mais do que a idade mais aceita para a Terra naquela ocasião.

Idades geológicas deduzidas por Holmes em 1911

Período geológico	PbU (g/g)	Milhões de anos	Valor aceito hoje
Carbonífero	0,041	340	330–362
Devoniano	0,045	370	362–380
Siluriano	0,053	430	418–443
Pré-cambriano	0,125–0,20	1 025–1 640	900–2 500

FONTE: C. Lewis, *The Dating Game* (Cambridge University Press, 2000); A. Holmes, “The Association of Lead with Uranium in Rock-Minerals and Its Application to the Measurement of Geological Time”, *Proc. R. Soc. London A* 1911, 85, 248.

Embora hoje possa ser considerado um método tedioso, nos séculos XVIII e XIX a gravimetria foi a principal forma de análise química utilizada. Continua sendo, contudo, um dos métodos mais exatos entre os existentes. Os padrões utilizados para calibrar instrumentos analíticos são, frequentemente, oriundos de procedimentos gravimétricos ou titrimétricos.

Na **análise gravimétrica**, a massa de um determinado produto é usada para calcular a quantidade do analito (da espécie que está sendo analisada) presente na amostra original. No início do século XX, por meio de uma análise gravimétrica muito metódica, T. W. Richards e colaboradores determinaram, com uma precisão de seis algarismos significativos, as massas atômicas do Ag, Cl e N.¹ Essa pesquisa, que mereceu um prêmio Nobel, permitiu a determinação precisa das massas atômicas de vários outros elementos. Nas **titulações por precipitação**, a quantidade de titulante necessária para a precipitação completa do analito indica quanto analito está presente. Na **análise por combustão**, uma amostra é queimada na presença de excesso de oxigênio e os produtos são analisados. A combustão é usada rotineiramente na determinação de C, H, N, S e halogênios em compostos orgânicos. Para a determinação de outros elementos, a matéria orgânica é queimada em um sistema fechado. Os produtos da combustão e a cinza (material não queimado) são dissolvidos em ácido ou base, e a composição da solução é determinada por plasma indutivamente acoplado com emissão atômica ou espectrometria de massa.

26-1 Exemplos de Análise Gravimétrica

O cloreto pode ser determinado mediante a precipitação do ânion com solução de Ag⁺, seguido de determinação da massa do AgCl:



EXEMPLO Um Cálculo Gravimétrico

10,00 mL de uma solução contendo Cl⁻ foram tratados com um excesso de AgNO₃, precipitando 0,436 8 g de AgCl. Qual a molaridade do Cl⁻ presente na amostra desconhecida?

Solução A massa fórmula do AgCl é 143,321. Um precipitado pesando 0,436 8 g contém

$$\frac{0,436 \text{ 8 g de AgCl}}{143,321 \text{ g de AgCl/mol de AgCl}} = 3,048 \times 10^{-3} \text{ mol de Ag}$$

Como 1 mol de AgCl contém 1 mol de Cl⁻, existirão, na amostra desconhecida, $3,048 \times 10^{-3}$ mol de Cl⁻.

$$[\text{Cl}^-] = \frac{3,048 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,010 \text{ 00 L}} = 0,304 \text{ 8 M}$$

Teste a Você Mesmo Quantos gramas de Br⁻ estão presentes em uma amostra que produziu 1,000 g de precipitado de AgBr (MF = 187,77)? (**Resposta:** 0,425 5 g)

EXEMPLO Determinação da Massa Atômica do Rádio por Marie Curie

Como parte de seu trabalho de Doutorado (*Radioactive Substances*, 1903), Marie Curie determinou a massa atômica do rádio, um novo elemento que ela havia descoberto. Ela sabia que o rádio pertencia à mesma família do elemento bário e que, por isso, a fórmula do cloreto de rádio seria RaCl₂. Em um experimento 0,091 92 g de RaCl₂ puro foram dissolvidos e tratados com excesso de AgNO₃ para precipitar 0,088 90 g de AgCl. Quantos mols de Cl⁻ estão presentes no RaCl₂? A partir dessa análise, determine a massa atômica do Ra.

Solução O precipitado de AgCl pesando 0,088 90 g contém

$$\frac{0,088 \text{ 90 g de AgCl}}{143,321 \text{ g de AgCl/mol de AgCl}} = 6,202_9 \times 10^{-4} \text{ mol de AgCl}$$

Como 1 mol de AgCl contém 1 mol of Cl⁻, temos $6,202_9 \times 10^{-4}$ mol de Cl⁻ no RaCl₂. Para cada 2 mol de Cl, tem que existir 1 mol de Ra, assim

$$\frac{\text{número de}}{\text{mols de rádio}} = \frac{6,202_9 \times 10^{-4} \text{ mol de Cl}}{2 \text{ mol de Cl/mol de Ra}} = 3,101_4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Marie e Pierre Curie e Henri Becquerel dividiram o Prêmio Nobel de Física em 1903 pelas investigações pioneiras de radioatividade. O casal Curie precisou de 4 anos para isolar 100 mg de RaCl₂ a partir de várias toneladas de minério. Marie Curie recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1911 por seu trabalho de isolamento de rádio metálico. Linus Pauling, John Bardeen e Frederick Sanger são os únicos outros que também receberam duas vezes o Prêmio Nobel.

Considerando que a massa fórmula do RaCl_2 seja x , determinamos que 0,091 92 g RaCl_2 contém $3,101_4 \times 10^{-4}$ mol de RaCl_2 . Portanto

$$3,101_4 \times 10^{-4} \text{ mol de } \text{RaCl}_2 = \frac{0,091 \text{ 92 g de } \text{RaCl}_2}{x \text{ g de } \text{RaCl}_2/\text{mol de } \text{RaCl}_2}$$

$$x = \frac{0,091 \text{ 92 g de } \text{RaCl}_2}{3,101_4 \times 10^{-4} \text{ mol de } \text{RaCl}_2} = 296,3_8 \text{ g/mol}$$

A massa atômica do Cl é 35,453, conseqüentemente, a massa fórmula do RaCl_2 é

$$\text{Massa fórmula do } \text{RaCl}_2 = \text{massa atômica do Ra} + 2(35,453 \text{ g/mol}) = 296,3_8 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow \text{massa atômica do Ra} = 225,5 \text{ g/mol}$$

A tabela na guarda deste livro apresenta o número atômico (um valor inteiro de massa) do isótopo de vida mais longa do Ra, que é 226.

Teste a Você Mesmo Quantos gramas de AgBr seriam produzidos a partir de 0,100 g de RaBr_2 ? (*Resposta:* 0,097 g)

A Tabela 26-1 apresenta algumas precipitações analíticas representativas, e a Tabela 26-2 lista alguns **agentes precipitantes** (que causam a precipitação) orgânicos comuns. As condições do meio reacional têm que ser controladas para precipitarmos, seletivamente, apenas uma das espécies. Pode ser necessária, antes da análise, a remoção de substâncias que sejam potencialmente interferentes.

TABELA 26-1 Análises gravimétricas representativas

Espécie analisada	Forma precipitada	Forma pesada	Espécies interferentes
K^+	$\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	NH_4^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Tl^+ , Rb^+ , Cs^+
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Vários metais, exceto Na^+ e K^+
Ca^{2+}	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaCO_3 ou CaO	Vários metais, exceto Mg^{2+} , Na^+ , K^+
Ba^{2+}	BaSO_4	BaSO_4	Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , NO_3^-
Ti^{4+}	TiO (5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina) ₂	Mesma	Fe^{3+} , Zr^{4+} , Cu^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, citrato, HF
VO_4^{3-}	Hg_3VO_4	V_2O_5	Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-}
Cr^{3+}	PbCrO_4	PbCrO_4	Ag^+ , NH_4^+
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Vários metais
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{HCO}_2)_3$	Fe_2O_3	Vários metais
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{1-nitroso-2-naftolato})_2$	CoSO_4 (por reação com H_2SO_4)	Fe^{3+} , Pd^{2+} , Zr^{4+}
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{dimetilglioximato})_2$	Mesma	Pd^{2+} , Pt^{2+} , Bi^{3+} , Au^{3+}
Cu^{2+}	CuSCN (após redução de Cu^{2+} a Cu^+ com HSO_3^-)	CuSCN	NH_4^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Vários metais
Ce^{4+}	$\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$	CeO_2	Th^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{8-hidroxiquinolato})_3$	Mesma	Vários metais
Sn^{4+}	$\text{Sn}(\text{cupferron})_4$	SnO_2	Cu^{2+} , Pb^{2+} , $\text{As}(\text{III})$
Pb^{2+}	PbSO_4	PbSO_4	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , HCl , HNO_3
NH_4^+	$\text{NH}_4\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{NH}_4\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	K^+ , Rb^+ , Cs^+
Cl^-	AgCl	AgCl	Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^-
Br^-	AgBr	AgBr	Cl^- , I^- , SCN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^-
I^-	AgI	AgI	Cl^- , Br^- , SCN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^-
SCN^-	CuSCN	CuSCN	NH_4^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+
CN^-	AgCN	AgCN	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
F^-	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnF}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnF}$	Vários metais, (exceto os metais alcalinos), SiO_4^{4-} , CO_3^{2-}
ClO_4^-	KClO_4	KClO_4	
SO_4^{2-}	BaSO_4	BaSO_4	Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , NO_3^-
PO_4^{3-}	$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Vários metais, exceto Na^+ , K^+
NO_3^-	Nitrato de nitron	Nitrato de nitron	ClO_4^- , I^- , SCN^- , CrO_4^{2-} , ClO_3^- , NO_2^- , Br^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
CO_3^{2-}	Co_2 (por acidificação)	Co_2	(O CO_2 liberado é retido em Ascarita e pesado.)

TABELA 26-2 Agentes precipitantes orgânicos comuns

Nome	Estrutura	Íons precipitados
Dimetilglioxima		Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}
Cupferron		Fe^{3+} , VO_2^+ , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Ga^{3+} , Sn^{4+}
8-Hidroxiquinolina (oxina)		Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Ga^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , UO_2^{2+} , TiO^{2+}
Salicilaldoxima		Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+}
1-Nitroso-2-naftol		Co^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} , Zr^{4+}
Nitron		NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , WO_4^{2-}
Tetrafenilborato de sódio Cloreto de tetrafenilarsênio	$\text{Na}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ \text{Cl}^-$	K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , íons amônio orgânicos $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , ClO_4^- , I_3^-

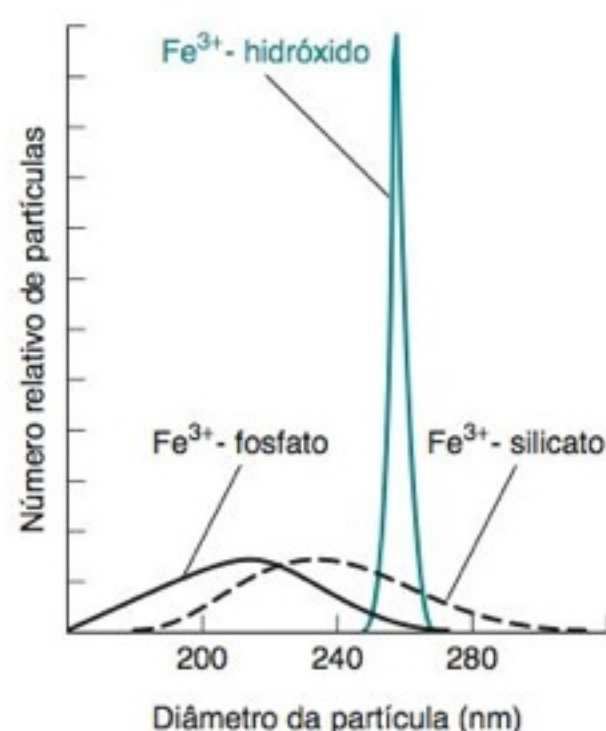


FIGURA 26-1 Distribuição do tamanho de partículas medidas de colóides formados quando FeSO_4 foi oxidado a Fe^{3+} em $\text{OH}^- 10^{-4}$ M na presença de fosfato, (PO_4^{3-}), silicato, (SiO_4^{4-}), ou sem ânions adicionados. [De M. L. Magnusos, D. A. Lytle, C. M. Frietch e C. A. Kelty, "Characterization of Submicron Aqueous Iron(III) Colloids by Sedimentation Field Flow Fractionation", *Anal. Chem.* **2001**, 73, 4815.]

26-2 Precipitação

O produto ideal de uma análise gravimétrica deve ser insolúvel, facilmente filtrável, muito puro e possuir uma composição conhecida. Embora poucas substâncias reúnam todos esses requisitos, técnicas apropriadas podem auxiliar na otimização das propriedades dos precipitados gravimétricos.

As partículas do precipitado não devem ser tão pequenas a ponto de entupirem ou passarem através do filtro. Além disso, cristais maiores têm áreas superficiais menores, o que dificulta a agregação de espécies estranhas ao precipitado. O problema com partículas pequenas é maior ainda quando se forma uma *suspensão coloidal* de partículas com diâmetros na faixa de 1 a 500 nm. As partículas, nessa faixa de tamanho, passam pela maioria dos filtros (Figura 26-1 e Demonstração 26-1). O tamanho de uma partícula formada durante uma precipitação depende das condições como o processo foi conduzido.

Crescimento de Cristais

A cristalização é um processo que ocorre em duas fases: a nucleação e o crescimento da partícula. Durante a **nucleação**, acredita-se que os solutos formam um agregado desordenado, que posteriormente se converte em uma estrutura ordenada capaz de crescer, formando partículas maiores.⁵ A nucleação pode ocorrer sobre partículas de impurezas em suspensão ou em rugosidades de uma superfície de vidro. Quando Fe(III) reage com hidróxido de tetrametilamônio 0,1 M, a 25°C, os núcleos de Fe(OH)_3 hidratado têm diâmetro de 4 nm e contêm ~50 átomos de Fe.⁶ No **crescimento da partícula**, moléculas ou íons condensam-se sobre o núcleo, formando um cristal de tamanho maior. Os núcleos de Fe(OH)_3 crescem formando placas com dimensões laterais de $\sim 30 \times 7$ nm após 15 min a 60°C.

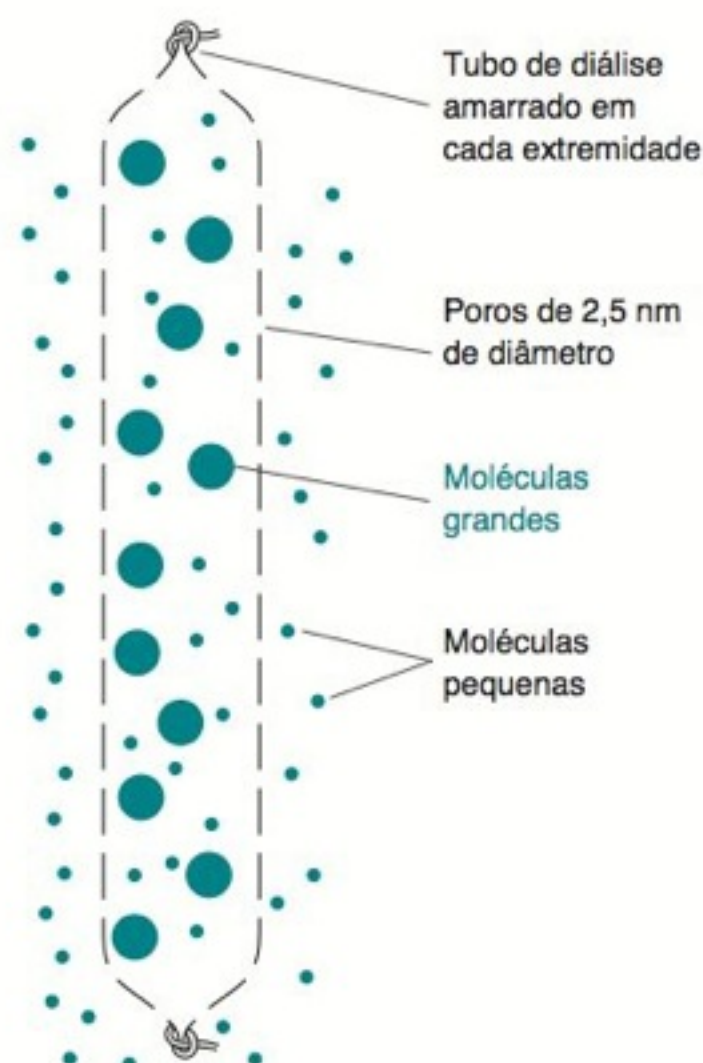
Uma solução **supersaturada** contém mais soluto do que poderia estar presente no equilíbrio. A nucleação ocorre mais rapidamente do que o crescimento das partículas em uma solução altamente supersaturada, produzindo partículas diminutas ou, pior ainda, uma dispersão coloidal. Em uma solução menos supersaturada, a nucleação é mais lenta e o núcleo formado tem chances maiores de crescer, obtendo-se partículas maiores, mais adequadas.

Coloides são partículas com diâmetros na faixa de ~1 a 100 nm. Elas são maiores que a maioria das moléculas, mas são muito pequenas para precipitarem. Permanecem em solução indefinidamente devido ao *movimento browniano* (movimento aleatório) das moléculas do solvente.²

Para prepararmos hidróxido de ferro(III) coloidal, aquecemos um béquer, contendo 200 mL de água destilada, entre 70° e 90°C, e preparamos um outro béquer idêntico com a mesma quantidade de água à temperatura ambiente. Adicionamos 1 mL de solução de FeCl₃ 1 M a cada béquer e agitamos. A solução aquecida torna-se marrom-avermelhada em poucos segundos, enquanto a solução fria permanece amarela (Prancha 32 do Encarte em Cores). A cor amarela é característica de compostos de Fe³⁺ de baixa massa molecular. A cor vermelha resulta de agregados coloidais de íons Fe³⁺, que são mantidos juntos pela ação dos íons hidróxido, óxido e alguns íons cloreto. Essas partículas têm massa molecular de 10⁵, um diâmetro médio de 10 nm e contêm, aproximadamente, 10³ átomos de Fe.

Podemos demonstrar o tamanho das partículas coloidais por meio de uma experiência de **diálise**, processo em que duas soluções são separadas por uma *membrana semipermeável*, que tem poros com diâmetros de 1 - 5 nm.³ As moléculas pequenas se difundem facilmente através desses poros, mas as moléculas grandes (como as proteínas ou os coloides) não conseguem se difundir. (A coleta de amostras biológicas por *microdiálise* é mostrada na Figura 25-41.)

Colocamos uma certa quantidade da dispersão coloidal marrom-avermelhada dentro de um tubo de diálise, que tem uma de suas pontas amarrada. A seguir, amarramos a outra ponta e colocamos o tubo dentro de um frasco de água destilada. Observamos que a cor permanece apenas dentro do tubo, mesmo após vários dias (Prancha 32 do Encarte em Cores). Para comparação, deixamos um tubo idêntico, contendo uma solução azul-escura de CuSO₄ · 5H₂O 1 M, em outro frasco com água. O Cu²⁺ se difunde para fora do tubo, e a solução no frasco passará a ter uma cor azul-clara uniforme em 24 h. No lugar do Cu²⁺, podemos usar a tartrazina, um corante amarelo usado em alimentos.



Moléculas grandes permanecem retidas no interior de um tubo de diálise, enquanto as moléculas pequenas se difundem, em ambas as direções, através da membrana.

Se a diálise for feita em água quente, o processo ocorre em um tempo suficientemente curto, de modo que pode ser realizado durante uma aula.⁴

A diálise é usada no tratamento de pacientes que sofrem de disfunção renal. O sangue passa por uma membrana através da qual as moléculas pequenas provenientes dos rejeitos metabólicos se difundem e são diluídas dentro de um grande volume de líquido, que é descartado. As moléculas de proteína, que são uma parte essencial do plasma sanguíneo, são muito grandes para atravessarem a membrana e permanecem retidas no sangue.

As técnicas que promovem o crescimento das partículas incluem

1. Elevação da temperatura para aumentar a solubilidade e, conseqüentemente, diminuir a supersaturação.
2. Adição lenta do agente precipitante, com agitação intensa da mistura, para evitar uma condição local de elevada supersaturação, onde o fluxo do agente precipitante entra primeiro que o analito.
3. Manutenção de um volume de solução suficientemente grande, de modo que as concentrações de analito e de agente precipitante sejam baixas.

A supersaturação tende a diminuir o tamanho das partículas de um precipitado.

Precipitação Homogênea

Na **precipitação homogênea**, o agente precipitante é gerado lentamente por uma reação química (Tabela 26-3). Por exemplo, a ureia se decompõe em água fervente produzindo íons OH⁻:

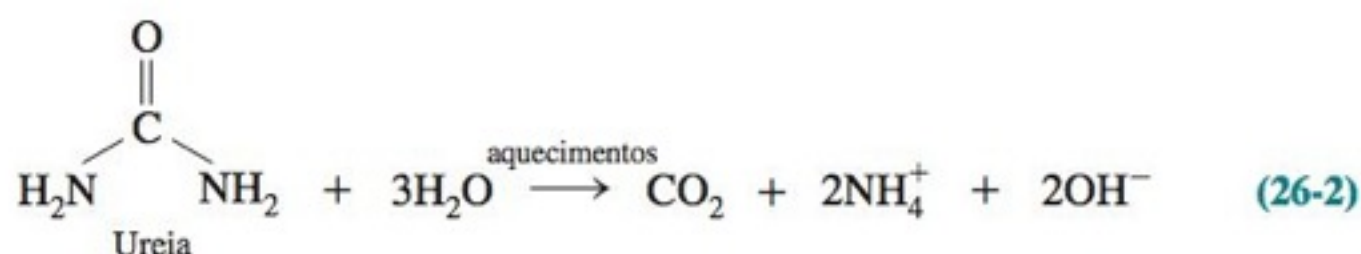
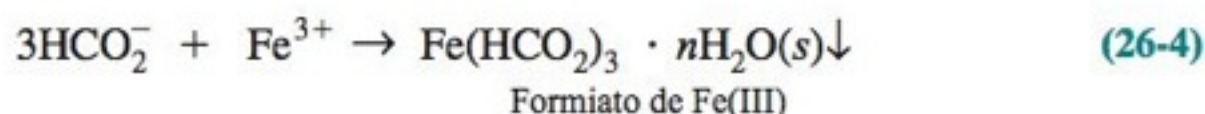
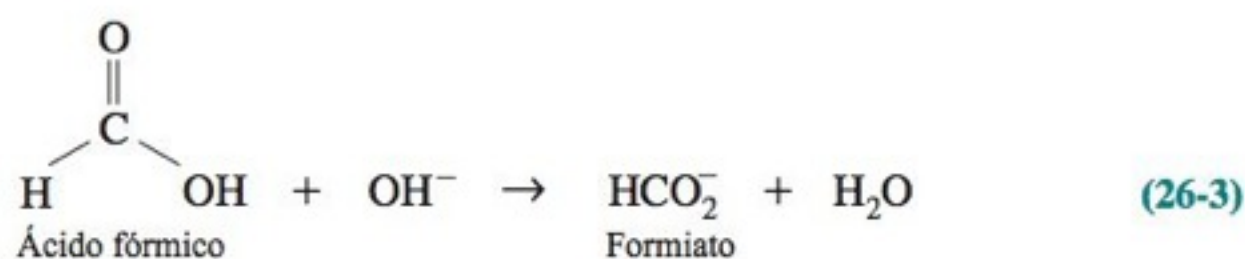


TABELA 26-3 Reagentes comuns usados em precipitações homogêneas

Agente de precipitação	Reagente	Reação	Alguns elementos precipitados
OH^-	Ureia	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
OH^-	Cianato de potássio	$\text{HOCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + \text{OH}^-$	Cr, Fe
		Cianato de hidrogênio	
S^{2-}	Tioacetamida ^a	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{S}$	Sb, Mo, Cu, Cd
SO_4^{2-}	Ácido sulfâmico	$\text{H}_3\text{NSO}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato de dimetila	$\begin{array}{c} \text{OO} \\ \\ \text{CH}_3\text{OCCOCH}_3 \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Ca, Mg, Zn
PO_4^{3-}	Fosfato de trimetila	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	Zr, Hf
CrO_4^{2-}	Íon crômico mais bromato	$2\text{Cr}^{3+} + \text{BrO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + 10\text{H}^+$	Pb
8-Hidroxiquinolina	8-Acetoxiquinolina	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CO} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_5\text{N} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_5\text{N} \end{array} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Al, U, Mg, Zn

a. O sulfeto de hidrogênio é volátil e tóxico; ele deve ser manuseado somente em uma capela bem-ventilada. A tioacetamida é uma substância carcinogênica, que deve ser manuseada com luvas. Se a tioacetamida entrar em contato com a pele, lave-a imediatamente com bastante água. O excesso do reagente pode ser destruído, antes de ser descartado, pelo aquecimento a 50°C com 5 mol de NaOCl por mol de tioacetamida. [H. Elo, J. Chem. Ed. 1987, 64, A144.]

A formação lenta de OH^- acentua o tamanho de partícula em um precipitado de formiato de Fe(III):



Precipitação na Presença de Eletrólito

Um *eletrólito* é um composto que se dissocia em íons quando é dissolvido.

Embora seja normal encontrarmos excesso de íons comuns adsorvidos na superfície de um cristal, também é possível encontrarmos outros íons que se encontram seletivamente adsorvidos. Por exemplo, na presença dos íons citrato e sulfato, temos mais citrato do que sulfato adsorvido sobre uma partícula de BaSO_4 .

Compostos iônicos são normalmente precipitados na presença de um eletrólito. Para compreendermos o motivo desse procedimento, temos que discutir como minúsculos cristaltos, ainda na forma coloidal, *coagulam* (se agregam), formando cristais maiores. Vejamos o caso do AgCl , que é normalmente formado em HNO_3 0,1 M.

A Figura 26-2 mostra uma partícula coloidal de AgCl crescendo em uma solução contendo excesso dos íons Ag^+ , H^+ e NO_3^- . A superfície da partícula tem um excesso de carga positiva devido à **adsorção** preferencial de íons prata com relação aos íons cloreto. (Ser adsorvido significa estar preso à superfície. A **absorção**, por sua vez, envolve a passagem além da superfície, ou seja, para dentro do material.) A superfície carregada positivamente atrai ânions e repele cátions, formando uma *atmosfera iônica* (Figura 26-2) que envolve a partícula. A partícula carregada positivamente e a atmosfera iônica carregada negativamente formam uma estrutura chamada **dupla camada elétrica**.

As partículas coloidais têm que colidir entre si para coalescer. Entretanto, as suas atmosferas iônicas carregadas negativamente repelem-se entre si. As partículas, portanto, têm que ter energia cinética suficiente para vencer a repulsão eletrostática antes que possam coalescer.

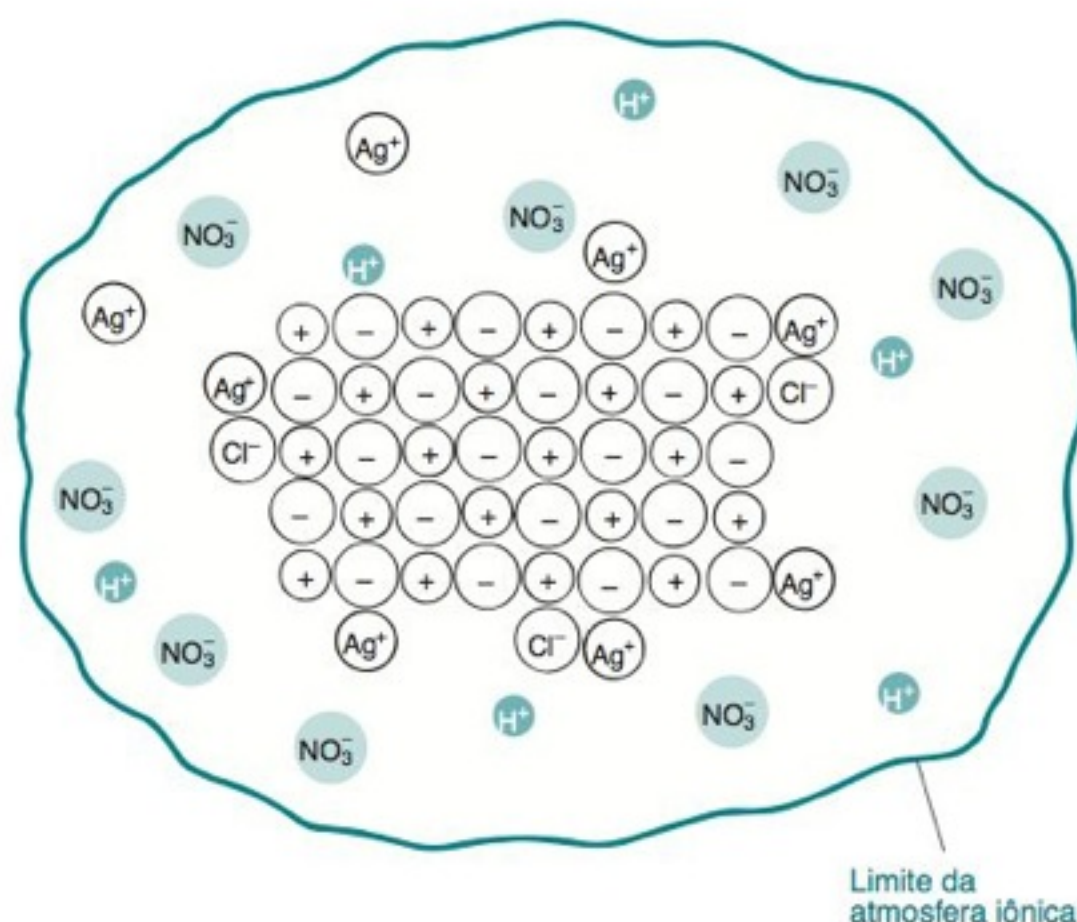


FIGURA 26-2 Partícula coloidal de AgCl crescendo em uma solução contendo excesso de Ag^+ , H^+ e NO_3^- . A partícula tem carga global positiva devido aos íons Ag^+ adsorvidos. A região da solução que envolve a partícula é chamada de *atmosfera iônica*. Ela tem uma carga líquida negativa, pois a partícula atrai ânions e repele cátions.

O aquecimento promove coalescência por meio do aumento da energia cinética das partículas. O aumento da concentração do eletrólito (HNO_3 para o AgCl) diminui o volume da atmosfera iônica e permite que as partículas se aproximem mais, antes que a repulsão eletrostática se torne significativa. Por esse motivo, a maioria das precipitações gravimétricas é feita na presença de um eletrólito.

Digestão

O líquido a partir do qual uma substância precipita ou cristaliza é chamado de *água-mãe*. Depois da precipitação, a maioria dos procedimentos necessita de um período de espera na presença da água-mãe aquecida. Este tratamento, chamado **digestão**, promove uma lenta recristalização do precipitado. O tamanho de partícula aumenta, e as impurezas tendem a ser removidas do cristal.

Pureza

As impurezas *adsorvidas* estão ligadas à superfície de um cristal. As impurezas *absorvidas* (que estão dentro do cristal) são classificadas como *inclusões* ou *oclusões*. Inclusões são impurezas iônicas que ocupam aleatoriamente sítios no retículo cristalino, ocupados normalmente pelos íons pertencentes ao cristal. As inclusões são mais prováveis quando o íon da impureza tem tamanho e carga semelhantes aos de um dos íons que pertencem ao produto. As oclusões são bolsões de impurezas que se encontram, literalmente, retidos no interior de um cristal em crescimento.

As impurezas adsorvidas, oclusas e inclusas, são conhecidas como **coprecipitado**. Ou seja, a impureza é precipitada conjuntamente com o produto desejado, mesmo que o limite de solubilidade da impureza ainda não tenha sido ultrapassado (Figura 26-3).

A coprecipitação tende a ser maior em precipitados coloidais (que têm uma área superficial grande), como o BaSO_4 , o $\text{Al}(\text{OH})_3$ e o $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Diversos procedimentos envolvem a remoção da água-mãe, redissolvendo o precipitado e *reprecipitando* o produto. Durante a segunda precipitação, a concentração das impurezas na solução é menor do que durante a primeira precipitação, e o grau de coprecipitação, portanto, tende a ser menor.

Ocasionalmente, um componente no nível de traço é isolado de maneira intencional por coprecipitação simultânea com um componente principal da solução. O precipitado usado para coletar o componente que se encontra no nível de traço é conhecido como *agente de acumulação*, e o processo é chamado de **acumulação**. O arsênio natural em água potável em Bangladesh é um risco significativo para a saúde. Uma maneira de remover arsênio da água potável é pela coprecipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$. $\text{Fe}(\text{II})$ ou $\text{Fe}(\text{s})$ é adicionado à água e deixado oxidar ao ar durante várias horas para precipitar $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Após filtração através de areia, para remoção de sólidos, a água pode ser bebida.

Algumas impurezas podem ser tratadas com um **agente de mascaramento**, de modo a evitarmos a sua reação com o agente precipitante. Na análise gravimétrica do Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ou Ba^{2+} , usando como reagente o ácido *N-p*-clorofenilcinamoidroxâmico, impurezas como Ag^+ , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} e Ga^{3+} são mantidas na solução por KCN em excesso. Os íons Pb^{2+} , Pd^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , V^{5+} e Mo^{6+} são mascarados com uma mistura contendo íons citrato e oxalato.

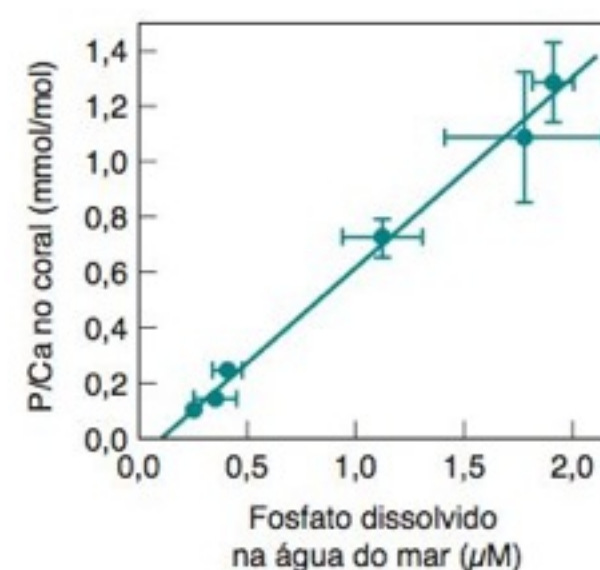
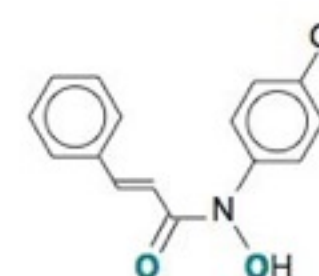


FIGURA 26-3 Coprecipitação de fosfato com carbonato de cálcio em um coral. O fosfato coprecipitado é proporcional à concentração de fosfato na água do mar. Pela determinação da razão P/Ca em corais antigos, podemos concluir que a concentração de fosfato no Mar Mediterrâneo ocidental há 11 200 anos era duas vezes maior que os valores atuais. [Dados de P. Montagna, M. McCulloch, M. Taviani, C. Mazzoli e B. Vendrell, "Phosphorus in Cold-Water Corals as a Proxy for Seawater Nutrient Chemistry", *Science* **2006**, 312, 1788.]

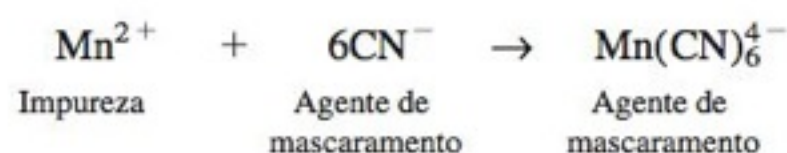
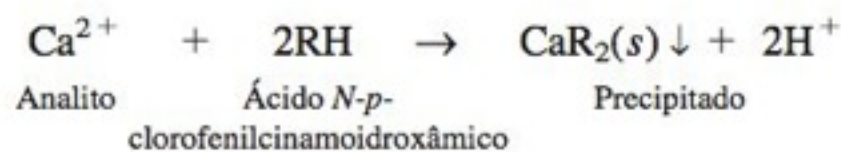
Remoção de NO_3^- ocluído em BaSO_4 por reprecipitação

	$[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ no precipitado
Precipitado inicial	0,279
Primeira reprecipitação	0,028
Segunda reprecipitação	0,001

Dados de H. Bao, "Purifying Barite for Oxygen Isotope Measurement by Dissolution and Reprecipitation in a Chelating Solutions", *Anal. Chem.* **2006**, 78, 304.



Ácido *N-p*-clorofenilcinamoidroxâmico (RH)
(os átomos ligantes estão em **negrito**)



Mesmo quando temos a formação de um precipitado puro, impurezas podem ser coletadas sobre o produto enquanto ele permanece na água-mãe. Isso é chamado de *pós-precipitação* e envolve, normalmente, a presença de uma impureza supersaturada, que não cristaliza facilmente. Um exemplo é a cristalização de MgC_2O_4 sobre CaC_2O_4 .

A lavagem de um precipitado presente em um filtro ajuda a remover pequenas gotas de líquido contendo excesso de soluto. Alguns precipitados podem ser lavados com água, mas muitos precisam de um eletrólito para manter a sua coesão. Para esses precipitados, é necessária uma atmosfera iônica, de modo a neutralizar a carga na superfície das partículas pequenas. Se o eletrólito for retirado pela água, as partículas sólidas carregadas eletricamente se repelem entre si e o produto se fragmenta. Essa fragmentação, chamada de **peptização**, resulta na perda de produto através do filtro. O AgCl irá peptizar se for lavado com água. Portanto, em vez disso, ele deve ser lavado com HNO_3 diluído. O eletrólito usado para a lavagem tem que ser volátil, de modo que ele saia durante a secagem. Como exemplos de eletrólitos voláteis, podemos citar HNO_3 , HCl , NH_4NO_3 , NH_4Cl e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

O cloreto de amônio quando aquecido se decompõe como vemos a seguir:



Composição do Produto

O produto final tem que ter uma composição estável e conhecida. Uma **substância higroscópica** é aquela que retira água do ar e, portanto, é difícil de ser pesada com exatidão. Diversos precipitados contêm uma quantidade variável de água e precisam ser secos em condições que proporcionem uma estequiometria conhecida (possivelmente zero) de H_2O .

A **ignição** (aquecimento forte) é usada para mudar a composição química de vários precipitados. Por exemplo, a queima do $\text{Fe}(\text{HCO}_2)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a 850°C , por 1 h, produz Fe_2O_3 , e a queima do $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a 1100°C , dá como produto final $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Na **análise termogravimétrica**, uma substância é aquecida e sua massa é medida em função da temperatura. A Figura 26-4 mostra como a composição do salicilato de cálcio se modifica em quatro etapas:

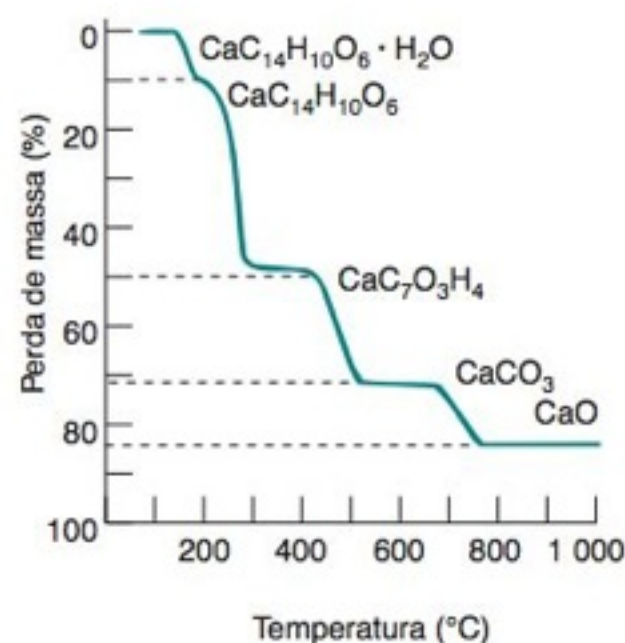
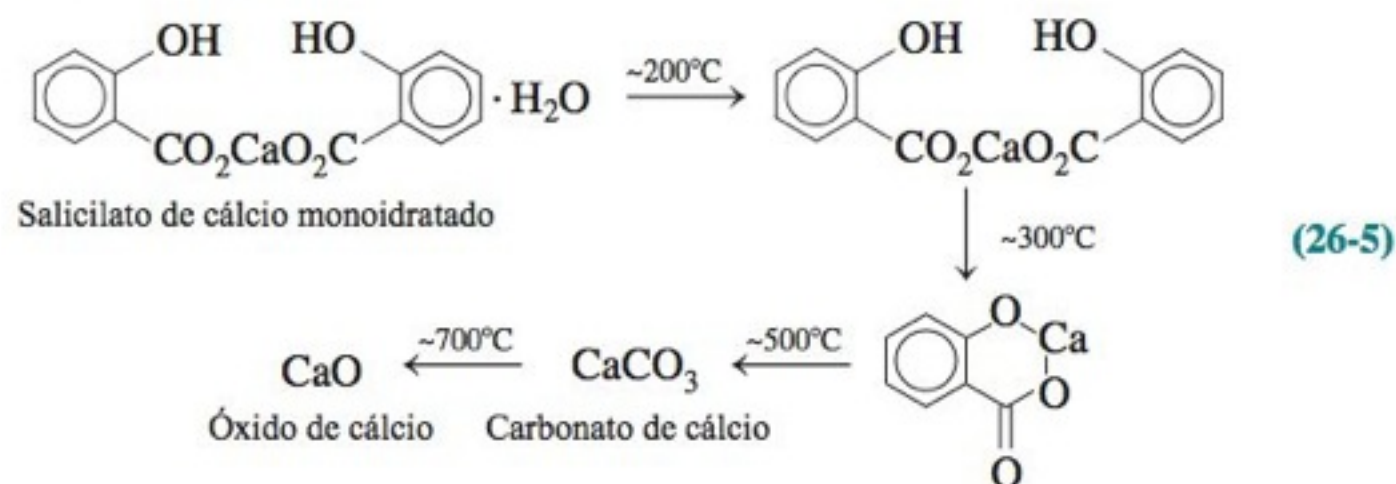


FIGURA 26-4 Curva termogravimétrica do salicilato de cálcio. [De G. Liptay, ed., *Atlas of Thermoanalytical Curves* (London: Heyden and Son, 1976).]



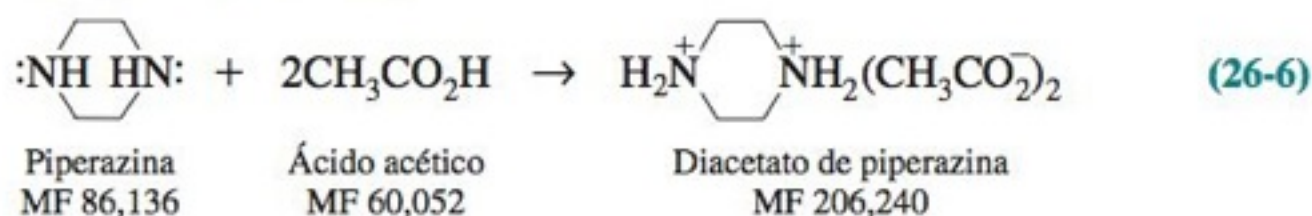
A composição do produto depende da temperatura e da duração do aquecimento.

26-3 Exemplos de Cálculos Gravimétricos

Vejamos agora alguns exemplos que ilustram como podemos relacionar a massa de um precipitado gravimétrico com a quantidade de analito original. O método geral é relacionar o número de mols de produto com o número de mols de reagente.

EXEMPLO Relacionando Massa de Produto com Massa de Reagente

O teor de piperazina em um material comercial impuro pode ser determinado pela precipitação e pesagem de seu diacetato:⁸



Se estivéssemos executando essa análise, seria importante verificarmos se as impurezas presentes na piperazina também não precipitam. Se isso acontecer, o resultado obtido será maior que o correspondente à piperazina pura.

Em um experimento dissolvemos 0,312 6 g de amostra em 25 mL de acetona e adicionamos 1 mL de ácido acético. Após 5 minutos, o precipitado foi filtrado, lavado com acetona e seco a 110°C, obtendo-se uma massa de 0,712 1 g. Qual é a porcentagem em massa de piperazina no material comercial?

Solução Para cada mol de piperazina presente no material impuro, temos a formação de 1 mol de produto.

$$\text{Número de mols de produto} = \frac{0,712 \text{ g}}{206,240 \text{ g/mol}} = 3,453 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Esse número de mols de piperazina corresponde a

$$\text{Gramas de piperazina} = (3,453 \times 10^{-3} \text{ mol}) \left(86,136 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0,297 \text{ g}$$

que dá

$$\text{Porcentagem de piperazina na amostra} = \frac{0,297 \text{ g}}{0,312 \text{ g}} \times 100 = 95,14\%$$

Um modo alternativo (mas equivalente) de resolvermos esse problema é percebermos que 206,240 g (1 mol) de produto serão formados para cada 86,136 g (1 mol) de piperazina analisada. Como se formaram 0,712 1 g de produto, a quantidade de reagente é dada por

$$\frac{x \text{ g de piperazina}}{0,712 \text{ g de produto}} = \frac{86,136 \text{ g de piperazina}}{206,243 \text{ g de produto}}$$

$$\Rightarrow x = \left(\frac{86,136 \text{ g de piperazina}}{206,240 \text{ g de produto}} \right) 0,712 \text{ g de produto} = 0,297 \text{ g piperazina}$$

A quantidade 86,136/206,240 é o *fator gravimétrico*, que relaciona a massa do material inicial com a massa de produto.

Teste a Você Mesmo Uma amostra de massa 0,358 4 g forneceu 0,800 0 g de produto. Determine a porcentagem em massa de piperazina na amostra. (**Resposta:** 86,69%)

O *fator gravimétrico* relaciona a massa do produto com a massa de analito.

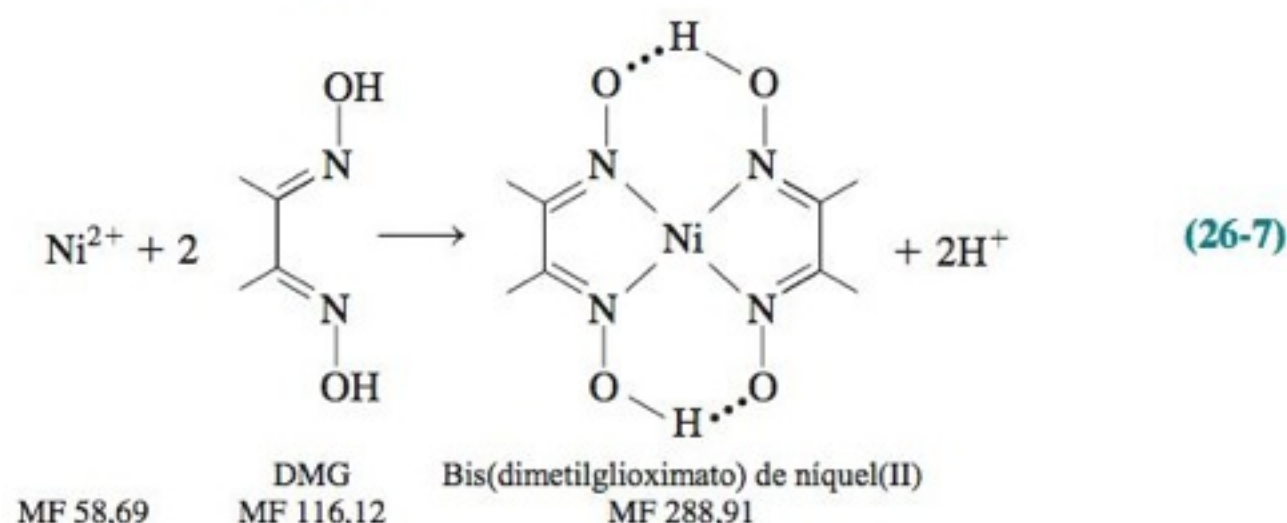
Para uma reação na qual a relação estequiométrica entre o analito e o produto não é 1:1, temos que usar a estequiometria correta na formulação do fator gravimétrico. Por exemplo, uma amostra desconhecida contendo Mg^{2+} (massa atômica = 24,305 0) pode ser analisada gravimetricamente pela produção de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (MF 222,553). O fator gravimétrico é

$$\frac{\text{Gramas de Mg no analito}}{\text{Gramas de Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \text{ formado}} = \frac{2 \times (24,305 \text{ g})}{222,553}$$

pois são necessários 2 mol de Mg^{2+} para produzir 1 mol de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

EXEMPLO Cálculo da Quantidade de Agente Precipitante a Ser Usada

(a) Para determinarmos o teor de níquel presente em um aço, dissolvemos a liga em HCl 12 M e neutralizamos a mistura em presença de íons citrato, que mantêm o ferro em solução. A solução, ligeiramente básica, é aquecida, e adicionamos dimetilglioxima (DMG) para precipitarmos quantitativamente o complexo vermelho de DMG-níquel. O produto é filtrado, lavado com água fria e seco a 110°C.



Sabendo-se que o teor de níquel na liga encontra-se próximo a 3% em massa e que desejamos analisar 1,0 g de aço, qual o volume de solução alcoólica de DMG a 1% em massa que devemos usar de modo a existir um excesso de 50% de DMG na análise? Suponha que a massa específica da solução alcoólica é 0,79 g/mL.

Solução Como o teor de Ni está em torno de 3%, 1,0 g de aço conterá cerca de 0,03 g de Ni, o que corresponde a

$$\frac{0,03 \text{ g de Ni}}{58,69 \text{ g de Ni/mol Ni}} = 5,11 \times 10^{-4} \text{ mol de Ni}$$

Essa quantidade de metal requer

$$2(5,11 \times 10^{-4} \text{ mol de Ni})(116,12 \text{ g de DMG/mol de Ni}) = 0,119 \text{ g de DMG}$$

pois 1 mol de Ni^{2+} necessita de 2 mol de DMG. Um excesso de 50% de DMG seria (1,5)(0,119 g) = 0,178 g. Essa quantidade de DMG está contida em

$$\frac{0,178 \text{ g de DMG}}{0,010 \text{ g de DMG/g de solução}} = 17,8 \text{ g de solução}$$

que ocupa um volume de

$$\frac{17,8 \text{ g de solução}}{0,79 \text{ g de solução/mL}} = 23 \text{ mL}$$

(b) Se 1,163 4 g de aço deu origem a 0,179 5 g de precipitado, qual é a porcentagem de Ni existente no aço?

Solução Para cada mol de Ni existente no aço, será formado 1 mol de precipitado. Portanto, 0,179 5 g de precipitado corresponde a

$$\frac{0,179 5 \text{ g de Ni(DMG)}_2}{288,91 \text{ g de Ni(DMG)}_2/\text{mol de Ni(DMG)}_2} = 6,213 \times 10^{-4} \text{ mol de Ni(DMG)}_2$$

A massa de Ni no aço é $(6,213 \times 10^{-4} \text{ mol de Ni})(58,69 \text{ g/mol de Ni}) = 0,036 46 \text{ g}$, e a porcentagem em massa de Ni presente no aço é

$$\frac{0,036 46 \text{ g de Ni}}{1,163 4 \text{ g de aço}} \times 100 = 3,134\%$$

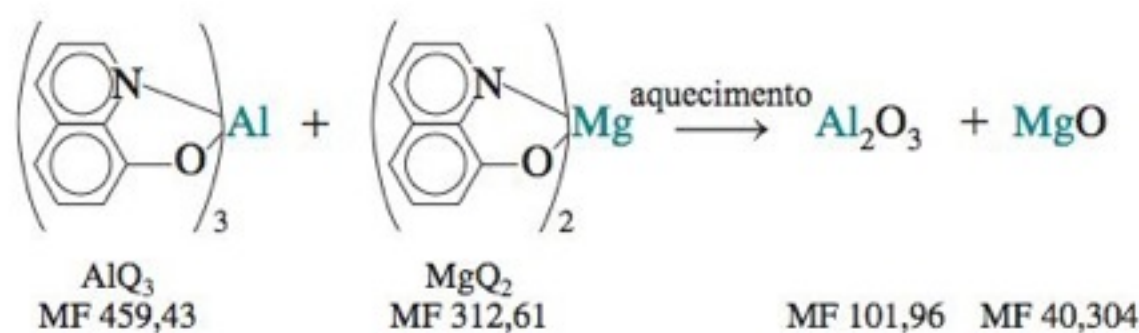
Uma maneira ligeiramente mais simples para resolver este problema consiste em perceber, inicialmente, que 58,69 g de Ni (1 mol) dá origem a 288,91 g (1 mol) de produto. Chamando de x a massa de Ni na amostra, podemos escrever

$$\frac{\text{Gramas de Ni analisado}}{\text{Gramas de produto formado}} = \frac{x}{0,179 5} = \frac{58,69}{288,91} \Rightarrow \text{Ni} = 0,036 46 \text{ g}$$

Teste a Você Mesmo Uma liga contém ~2% em massa de níquel. Que volume de uma solução de DMG a 0,83% em massa deve ser empregado para fornecer um excesso de 50% de DMG para a análise de 1,8 g de aço? Qual é a massa de precipitado de Ni(DMG)_2 que deve ser obtida? (**Resposta:** 33 mL, 0,18 g)

EXEMPLO Um Problema com Dois Componentes

Uma mistura dos complexos de 8-hidroxiquinolina de alumínio e de magnésio pesou 1,084 3 g. Quando queimada ao ar, em um forno aberto, a mistura se decompôs, deixando um resíduo de Al_2O_3 e de MgO pesando 0,134 4 g. Determine a porcentagem em massa de $\text{Al(C}_9\text{H}_6\text{NO)}_3$ na mistura original.



Solução Abreviaremos o ânion 8-hidroxiquinolína como Q. Admitindo que a massa de AlQ_3 seja x e que a massa de MgQ_2 seja y , podemos escrever

$$\begin{array}{c}
 x + y = 1,0843 \text{ g} \\
 \text{Massa de} \quad \text{Massa de} \\
 \text{AlQ}_3 \quad \text{MgQ}_2
 \end{array}$$

O número de mols de Al é $x/459,43$, e o número de mols de Mg é $y/312,61$. O número de mols de Al_2O_3 é a metade do número de mols de Al, pois são necessários 2 mol de Al para formar 1 mol de Al_2O_3 .

$$\text{Número de mols Al}_2\text{O}_3 = \left(\frac{1}{2} \right) \frac{x}{459,43}$$

O número de mols de MgO é igual ao número de mols de Mg = $y/312,61$. Podemos escrever agora

$$\begin{array}{c}
 \text{Massa de Al}_2\text{O}_3 \quad \text{Massa de MgO} \\
 \left(\frac{1}{2} \right) \frac{x}{459,43} (101,96) + \frac{y}{312,61} (40,304) = 0,1344 \text{ g} \\
 \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{mol de Al}_2\text{O}_3} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{g de Al}_2\text{O}_3} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{mol de MgO}} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{g de MgO}}
 \end{array}$$

Substituindo $y = 1,0843 - x$ na equação anterior, temos

$$\left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{x}{459,43} \right) (101,96) + \left(\frac{1,0843 - x}{312,61} \right) (40,304) = 0,1344 \text{ g}$$

da qual determinamos que $x = 0,3003 \text{ g}$, que corresponde a 27,70% da mistura original.

Teste a Você Mesmo Se a reprodutibilidade é de $\pm 0,5 \text{ mg}$, a massa de produto poderá estar compreendida entre 0,1339 e 0,1349 g. Determine o percentual em massa de $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ se o produto pesou 0,1339 g. (**Resposta:** 30,27%)

Por favor, avalie esta grande incerteza: uma diferença de 0,5 mg na massa do produto produziu uma diferença de 9% na composição calculada da mistura.

26-4 Análise por Combustão

Uma forma historicamente importante de análise gravimétrica foi a *análise por combustão*, usada para determinar o teor de carbono e hidrogênio de compostos orgânicos queimados em excesso de O_2 (Figura 26-5). Em vez da pesagem dos produtos de combustão, os instrumentos modernos usam, para a determinação dos produtos formados, a condutividade térmica, a absorção no infravermelho, a fotometria de chama (para enxofre) e a coulometria (para halogênios).

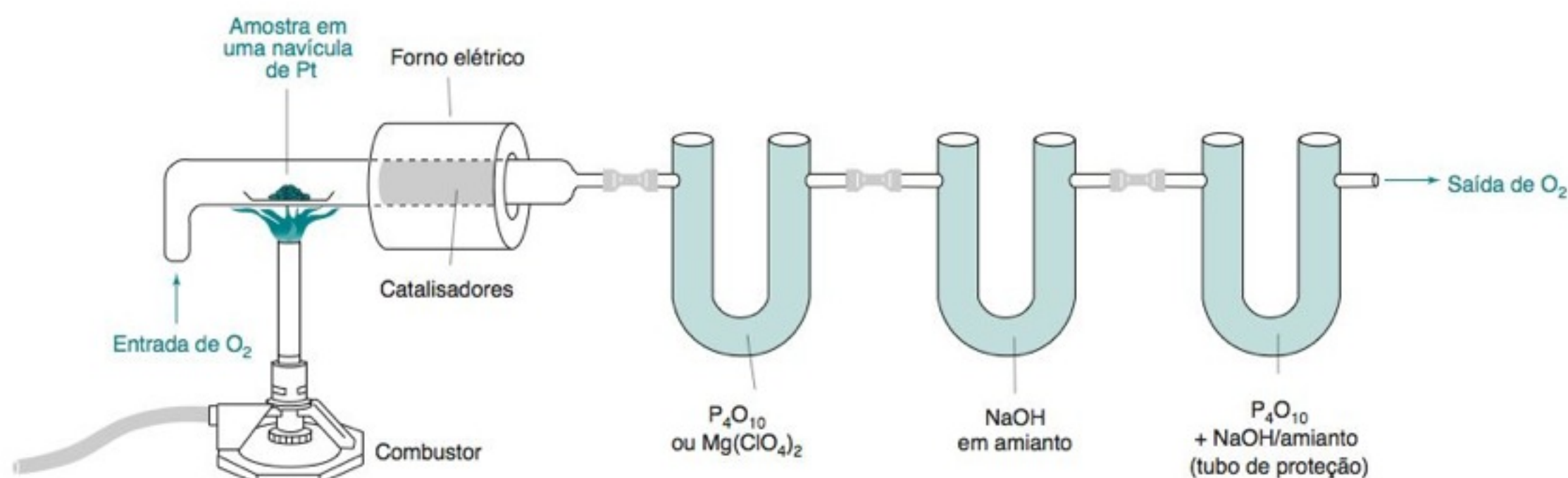


FIGURA 26-5 Análise gravimétrica de carbono e hidrogênio por combustão.

Não se deve mais usar o amianto, porque ele provoca doenças de pulmão.

Análise Gravimétrica por Combustão

Na análise gravimétrica por combustão, o produto, parcialmente queimado, passa através de um catalisador, que pode ser uma tela de Pt, CuO, PbO₂ ou MnO₂, em temperatura suficientemente elevada, de modo a ocorrer uma oxidação completa a CO₂ e H₂O. Os produtos de combustão passam por um recipiente contendo P₄O₁₀ (“pentóxido de fósforo”), que absorve água, e a seguir por um recipiente contendo Ascarita (NaOH em amianto), que absorve CO₂. O aumento de massa, em cada um dos recipientes, corresponde à quantidade de hidrogênio e de carbono, respectivamente, presentes na amostra inicial. Um tubo de proteção evita que a H₂O e o CO₂, provenientes do ar atmosférico, entrem nos recipientes.

EXEMPLO Cálculos em uma Análise por Combustão

Um composto pesando 5,714 mg produziu por combustão 14,414 mg de CO₂ e 2,529 mg de H₂O. Determine a porcentagem em massa de C e de H na amostra.

Solução Um mol de CO₂ contém 1 mol de carbono. Logo,

$$\begin{aligned}\text{Número de mols de C na amostra} &= \text{número de mols de CO}_2 \text{ produzidos} \\ &= \frac{14,414 \times 10^{-3} \text{ g de CO}_2}{44,010 \text{ g/mol de CO}_2} = 3,275 \times 10^{-4} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\text{Massa de C na amostra} = (3,275 \times 10^{-4} \text{ mol de C})(12,0107 \text{ g/mol de C}) = 3,934 \text{ mg}$$

$$\% \text{ em massa de C} = \frac{3,934 \text{ mg de C}}{5,714 \text{ mg na amostra}} \times 100 = 68,84\%$$

Um mol de H₂O contém 2 mol de H. Portanto,

$$\begin{aligned}\text{Número de mols de H na amostra} &= 2(\text{mols de H}_2\text{O produzidos}) \\ &= 2\left(\frac{2,529 \times 10^{-3} \text{ g de H}_2\text{O}}{18,015 \text{ g/mol de H}_2\text{O}}\right) = 2,808 \times 10^{-4} \text{ mol}\end{aligned}$$

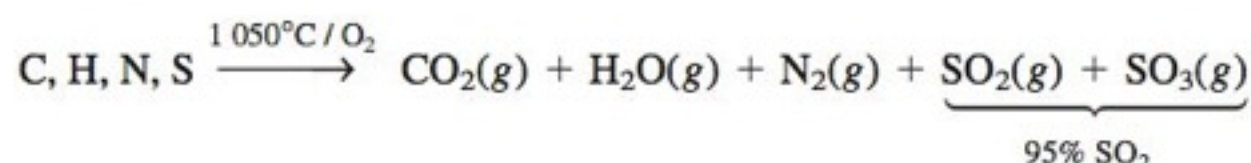
$$\begin{aligned}\text{Massa de H na amostra} &= (2,808 \times 10^{-4} \text{ mol de H})(1,0079 \text{ g/mol de H}) = 2,830 \times 10^{-4} \text{ g}\end{aligned}$$

$$\% \text{ em massa de H} = \frac{0,2830 \text{ mg H}}{5,714 \text{ mg na amostra}} \times 100 = 4,95\%$$

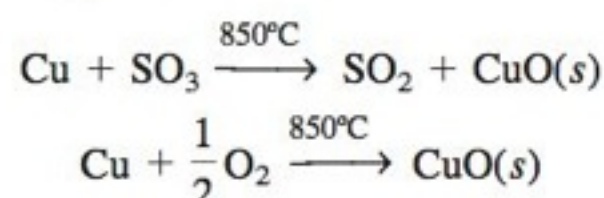
Teste a Você Mesmo Uma amostra pesando 6,234 mg produziu 12,123 mg de CO₂ e 2,529 mg de H₂O. Determine a porcentagem em massa de C e de H na amostra. (**Resposta:** 53,07%, 4,54%)

Análise por Combustão na Atualidade⁹

A Figura 26-6 mostra um instrumento capaz de determinar, de uma só vez, os teores de C, H, N e S presentes em uma amostra. Inicialmente, pesa-se, com precisão, ~2 mg de amostra, que são selados dentro de uma cápsula de estanho ou prata. O analisador é varrido com gás He, previamente tratado para remover traços de O₂, H₂O e CO₂. No início da corrida, um volume de O₂ medido em excesso é adicionado ao fluxo de He. A seguir, a cápsula da amostra é colocada dentro de um cadinho de porcelana preaquecido, onde a cápsula funde e a amostra é rapidamente oxidada.



Os produtos passam pelo catalisador de WO₃, suficientemente quente para completar a combustão de todo o carbono a CO₂. Na região seguinte, Cu metálico, a 850°C, reduz o SO₃ a SO₂ e remove o excesso de O₂:



A análise elementar usa um *catalisador de oxidação* para completar a oxidação da amostra e um *catalisador de redução* para realizar qualquer redução que seja necessária e para remover o excesso de O₂.

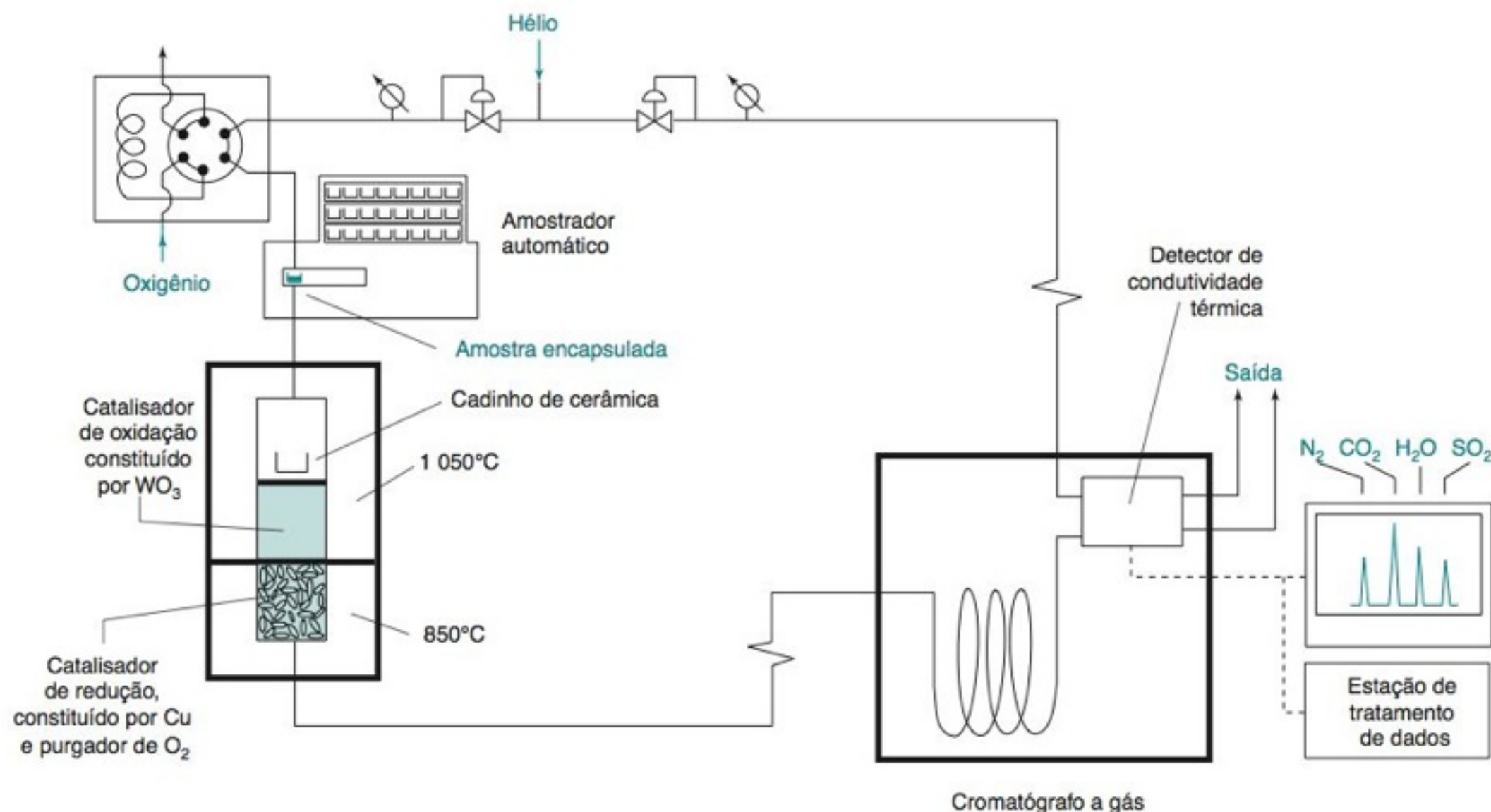


FIGURA 26-6 Diagrama esquemático de um analisador elementar de C, H, N e S que usa um cromatógrafo a gás com detector por condutividade térmica para a determinação dos produtos de combustão N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2 . [Adaptado de E. Pella, "Elemental Organic Analysis, 2. State of Art", *Am. Lab.*, agosto 1990, p. 28.]

A mistura de CO_2 , H_2O , N_2 e SO_2 é separada por cromatografia a gás, e a concentração de cada componente é determinada por um detector de condutividade térmica (Figura 23-17). Alternativamente, CO_2 , H_2O e SO_2 podem ser determinados por absorvância na região do infravermelho.

Um dos avanços mais importantes na análise elementar é a *combustão instantânea* (*dynamic flash combustion*), que produz uma curta explosão de produtos gasosos, em vez de uma lenta evolução dos produtos por vários minutos. Essa característica é importante, pois a análise cromatográfica exige que a amostra inteira seja injetada de uma só vez. Se isso não for feito, a banda de injeção se torna tão ampla, que os produtos não podem ser separados.

Na combustão instantânea, a amostra encapsulada em estanho cai diretamente dentro de um forno preaquecido, logo após ter começado a passar um fluxo da mistura de O_2 50% em volume/He 50% em volume (Figura 26-7). O Sn da cápsula funde a $235^\circ C$ e é instantaneamente oxidado a SnO_2 , liberando, assim, 594 kJ/mol e aquecendo a amostra a $1700\text{--}1800^\circ C$. Colocando a amostra, antes que muito O_2 seja admitido, a decomposição da amostra (craqueamento) ocorre antes da oxidação, o que minimiza a formação de óxidos de nitrogênio. (Para evitarmos explosões, amostras líquidas inflamáveis devem ser introduzidas antes da admissão de qualquer O_2 .)

Os analisadores, que determinam C, H e N, mas não determinam S, usam catalisadores que são bem mais otimizados. O catalisador de oxidação é o Cr_2O_3 . O gás então passa através do Co_3O_4 revestido com Ag, aquecido, para absorver os halogênios e o enxofre. Uma coluna de cobre quente retira o excesso de O_2 .

A análise de O_2 exige uma estratégia diferente. A amostra é decomposta termicamente (por meio de uma *pirólise*), em ausência total de qualquer adição de oxigênio. Os produtos gasosos passam por carbono niquelado a $1075^\circ C$, de modo a converter o oxigênio proveniente da amostra em CO (e não em CO_2). Outros produtos, resultantes da reação, incluem o N_2 , o H_2 , o CH_4 e halogenetos de hidrogênio. Os produtos ácidos são absorvidos em NaOH, e os gases restantes são separados e determinados por cromatografia a gás com um detector de condutividade térmica.

Para compostos halogenados, a combustão produz CO_2 , H_2O , N_2 e HX (X = halogênio). O HX é retido em solução aquosa e titulado com íons Ag^+ em um coulômetro (Seção 16-3). Esse instrumento conta os elétrons produzidos (um elétron para cada Ag^+) durante a reação completa com HX.

A Tabela 26-4 mostra os resultados representativos de dois dos sete compostos enviados para mais de 35 laboratórios para comparar seus desempenhos na análise por combustão.

O Sn da cápsula é oxidado a SnO_2 , que

1. Libera calor para vaporizar e decompor (craquear) a amostra
2. Usa o oxigênio disponível imediatamente
3. Garante que a oxidação da amostra ocorra em fase gasosa
4. Atua como um catalisador de oxidação.

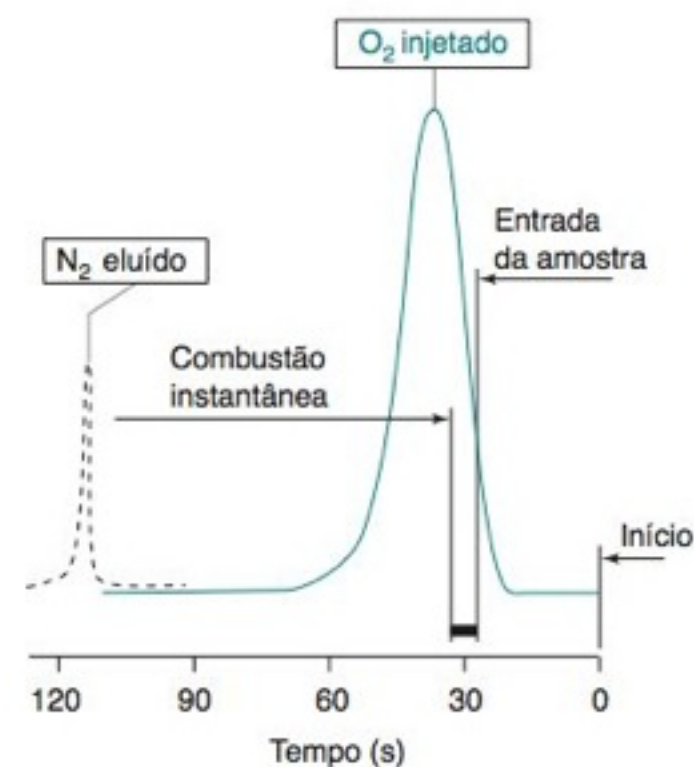


FIGURA 26-7 Sequência de eventos na combustão instantânea. [De E. Pella, "Elemental Organic Analysis, 1. Historical Developments", *Am. Lab.*, fevereiro 1990, p. 116.]

TABELA 26-4 Exatidão e precisão da análise por combustão de compostos puros^a

Substância	C	H	N	S
Percentual em massa teórico de C ₇ H ₉ NO ₂ S	49,10	5,30	8,18	18,73
4-Toluenossulfonamida	49,1 ± 0,63	5,3 ± 0,31	8,2 ± 0,38	18,7 ± 0,89
Percentual em massa teórico de C ₄ H ₇ NO ₂ S	36,07	5,30	10,52	24,08
Ácido 4-Tiazolidiocarboxílico	36,0 ± 0,33	5,3 ± 0,16	10,5 ± 0,16	24,0 ± 0,53
Incerteza na média (% em massa) para 7 compostos diferentes	±0,47	±0,24	±0,31	±0,76

a. Resultados para dois dos sete compostos que foram analisados por 33-45 laboratórios a cada ano durante seis anos. Cada laboratório analisou cada composto pelo menos cinco vezes durante ao menos dois dias. Para cada substância, a primeira linha fornece a porcentagem teórica em massa, e a segunda linha fornece a porcentagem em massa determinada experimentalmente. As incertezas são os intervalos de confiança de 95% calculados para todos os resultados após rejeitar dados anômalos em um nível de significância de 1%.

FONTE: R. Companyó, R. Rubio, A. Sahuquillo, R. Boqué, A. Maroto e J. Riu "Uncertainty Estimation in Organic Elemental Analysis Using Information from Proficiency Tests", Anal. Bioanal. Chem. 2008, 392, 1497.

A exatidão para todos os sete compostos é excelente: os valores médios de porcentagem em massa de C, H, N e S para ~150 determinações de cada composto estão quase sempre dentro de 0,1% em massa dos valores teóricos. A precisão para todos os sete compostos está resumida na nota no fim da tabela. O intervalo de confiança de 95% para o C é ±0,47% em massa. Para H, N e S, os intervalos de confiança de 95% são, respectivamente, ±0,24, ±0,31 e ±0,76% em massa. Os químicos normalmente consideram um resultado dentro de ±0,3 da porcentagem teórica de um elemento como uma boa evidência de que o composto tem a fórmula esperada. Esse critério pode não ser satisfeito para o C e o S com uma única análise porque os intervalos de confiança de 95% são maiores do que ±0,3% em massa.

Compostos de silício, como SiC, Si₃N₄ e silicatos (provenientes de rochas), podem ser analisados pela reação de combustão com flúor elementar (F₂) em um recipiente de níquel, produzindo SiF₄ e produtos fluorados de todos os elementos da tabela periódica, exceto O, N, He, Ne, Ar e Kr.¹⁰ Os produtos podem ser determinados por espectrometria de massa. O nitrogênio presente no Si₃N₄ e em outros nitretos metálicos pode ser analisado mediante aquecimento a 3 000°C em uma atmosfera inerte, liberando o nitrogênio como N₂, que pode ser determinado por condutividade térmica.

26-5 Curvas de Titulação por Precipitação

Na análise gravimétrica, podemos determinar a concentração desconhecida de I⁻ adicionando um excesso de Ag⁺ e pesando o precipitado de AgI. Em uma *titulação por precipitação*, monitoramos o curso de uma reação entre o analito (I⁻) e o titulante (Ag⁺), a fim de localizar o **ponto de equivalência** no qual existe a quantidade exata de titulante para a reação estequiométrica com o analito. O conhecimento da quantidade de titulante adicionada nos permite saber quanto de analito estava presente. Nós desejamos atingir o ponto de equivalência em uma titulação, mas observamos o **ponto final** no qual existe uma mudança brusca em uma propriedade física (como, por exemplo, o potencial de um eletrodo) que está sendo medida. A propriedade física é escolhida de modo que o ponto final seja o mais próximo possível do ponto de equivalência.

A **curva de titulação** é um gráfico que mostra como a concentração de um dos reagentes varia quando o titulante é adicionado. Iremos deduzir equações que podem ser usadas para prever as curvas de titulação por precipitação. Uma razão para calcular as curvas de titulação é compreender a química que ocorre durante as titulações. Um segundo motivo é entender quanto de controle experimental pode ser exercido para influir na qualidade de uma titulação analítica. As concentrações do analito e do titulante e o valor do *produto de solubilidade* (K_{ps}) influenciam na nitidez do ponto final.

Como a concentração varia de muitas ordens de grandeza, é mais útil fazer o gráfico da função p:

Função p:

$$pX = -\log_{10}[X] \quad (26-8)$$

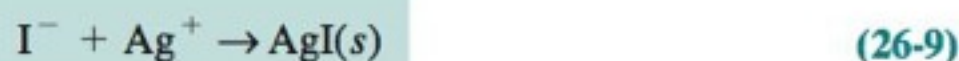
OF₂ é um elemento excepcionalmente reativo e por isso muito perigoso. O F₂ tem que ser manipulado apenas em sistemas que foram projetados especificamente para o seu uso.

A introdução às titulações na Seção 1-5 e o produto de solubilidade na Seção 6-3 são pré-requisitos para o estudo das curvas de titulação por precipitação.

onde $[X]$ é a concentração de X .

Considere a titulação de 25,00 mL de uma solução de I^- 0,100 0 M com uma solução de Ag^+ 0,050 00 M,

Reação de titulação:



e suponha que estamos monitorando $[Ag^+]$ com um eletrodo. A Reação 26-9 é o inverso da dissolução do $AgI(s)$, cujo produto de solubilidade é muito pequeno:



Como a constante de equilíbrio para a reação de titulação 26-9 é grande ($K = 1/K_{ps} = 1,2 \times 10^{16}$), o equilíbrio está mais deslocado para a direita. É razoável dizer que cada alíquota de Ag^+ reage quase completamente com o I^- , restando apenas uma pequeníssima quantidade de Ag^+ em solução. No ponto de equivalência, haverá um súbito aumento na concentração de Ag^+ , pois todo o I^- terá sido consumido e estaremos, então, adicionando Ag^+ diretamente à solução.

Que volume de solução titulante de Ag^+ é necessário para alcançar o ponto de equivalência? Para calcular esse volume, que simbolizamos por V_e , observamos primeiro que 1 mol de Ag^+ reage com 1 mol de I^- .

$$\underbrace{(0,025\,00\,L)(0,100\,0\,\text{mol de } I^-/L)}_{\text{mol de } I^-} = \underbrace{(V_e)(0,050\,00\,\text{mol de } Ag^+/L)}_{\text{mol de } Ag^+}$$
$$\Rightarrow V_e = 0,050\,00\,L = 50,00\,mL$$

A função p deve ser realmente escrita em termos de atividade: $pX = -\log A_X$. Por simplicidade, usamos $pX = -\log[X]$ neste capítulo.

V_e = volume de titulante no ponto de equivalência

A curva de titulação tem três regiões distintas, dependendo se a posição é antes, no ponto de equivalência, ou depois dele. Vamos considerar cada região separadamente.

Antes do Ponto de Equivalência

Admita que 10,00 mL de Ag^+ tenham sido adicionados. Como o número de mols de I^- é maior do que o de Ag^+ nesse ponto, praticamente todo o Ag^+ é “usado” para produzir $AgI(s)$. Queremos determinar a pequena concentração do Ag^+ remanescente em solução após a reação com o I^- . Uma maneira de fazê-lo é imaginar que a Reação 26-9 ocorreu completamente e que algum AgI se redissolve (Reação 26-10). A solubilidade do Ag^+ é determinada pela concentração de I^- livre, que permanece em solução:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[I^-]} \quad (26-11)$$

Eventualmente, deduziremos uma única equação unificada para uma planilha eletrônica que trata todas as regiões da curva de titulação. Para entender a química envolvida, dividimos a curva em três regiões descritas por equações aproximadas, que são fáceis de serem usadas.

Quando $V < V_e$, a concentração de I^- que não reagiu, controla a solubilidade do AgI .

O I^- livre é, em grande parte, devido ao I^- que não foi precipitado pelos 10,00 mL de Ag^+ . Em comparação, o I^- devido à dissolução do $AgI(s)$ é desprezível.

Vamos encontrar, portanto, a concentração de I^- que não precipitou:

$$\begin{aligned} \text{Número de mols de } I^- &= \text{Número de mols iniciais de } I^- - \text{número de mols de } Ag^+ \text{ adicionados} \\ &= (0,025\,00\,L)(0,100\,\text{mol/L}) - (0,010\,00\,L)(0,050\,00\,\text{mol/L}) \\ &= 0,002\,000\,\text{mol } I^- \end{aligned}$$

Como o volume é 0,035 00 L (25,00 mL + 10,00 mL), a concentração é

$$[I^-] = \frac{0,002\,000\,\text{mol de } I^-}{0,035\,00\,L} = 0,057\,14 \quad (26-12)$$

A concentração de Ag^+ em equilíbrio com esse excesso de I^- é

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[I^-]} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{0,057\,14} = 1,4_5 \times 10^{-15}\,M \quad (26-13)$$

Finalmente, a função p que procuramos é

$$pAg^+ = -\log[Ag^+] = -\log(1,4_5 \times 10^{-15}) = 14,84 \quad (26-14)$$

$$\log(1,4_5 \times 10^{-15}) = 14,84$$

Dois algarismos significativos Dois algarismos na mantissa

Existem dois algarismos significativos na concentração de Ag^+ porque há dois algarismos significativos no K_{ps} . Os dois algarismos significativos na $[Ag^+]$ traduzem-se em dois algarismos na *mantissa* da função p , que é corretamente escrita como 14,84.

Os algarismos significativos em logaritmos foram discutidos na Seção 3-2.

O cálculo passo a passo, mostrado anteriormente, é uma maneira tediosa para se encontrar a concentração de I^- . Apresentamos agora um procedimento mais rápido que vale a pena ser aprendido. Devemos ter em mente que $V_e = 50,00$ mL. Quando 10,00 mL de Ag^+ foram adicionados, ocorreu um quinto da reação completa, pois 10,00 mL dos 50,00 mL de Ag^+ necessários para a reação completa foram adicionados. Então, sobram quatro quintos do I^- sem reagir. Se não houvesse nenhuma diluição, a $[I^-]$ seria quatro quintos do seu valor original. Entretanto, o volume inicial de 25,00 mL aumentou para 35,00 mL. Se nenhum I^- tivesse sido consumido, a concentração seria o valor original da $[I^-]$ vezes (25,00/35,00). Levando em conta tanto a reação quanto a diluição, podemos escrever

Cálculos rápidos valem a pena.

$$[I^-] = \underbrace{\left(\frac{4,000}{5,000}\right)}_{\text{Fração remanescente}} \underbrace{(0,1000\text{ M})}_{\text{Concentração inicial}} \underbrace{\left(\frac{25,00}{35,00}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 0,05714\text{ M}$$

← Volume original de I^-
 ← Volume total da solução

Este é o mesmo resultado encontrado na Equação 26-12.

EXEMPLO Uso de Cálculos Mais Rápidos

Vamos calcular pAg^+ quando V_{Ag^+} (o volume adicionado da bureta) é de 49,00 mL.

Solução Como $V_e = 50,00$ mL, a fração de I^- que reagiu é 49,00/50,00, e a fração remanescente é 1,00/50,00. O volume total é 25,00 + 49,00 = 74,00 mL.

$$[I^-] = \underbrace{\left(\frac{1,00}{50,00}\right)}_{\text{Fração remanescente}} \underbrace{(0,1000\text{ M})}_{\text{Concentração inicial}} \underbrace{\left(\frac{25,00}{74,00}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 6,76 \times 10^{-4}\text{ M}$$

$$[Ag^+] = K_{ps}/[I^-] = (8,3 \times 10^{-17})/(6,76 \times 10^{-4}) = 1,23 \times 10^{-13}\text{ M}$$

$$pAg^+ = -\log[Ag^+] = 12,91$$

A concentração de Ag^+ é desprezível em comparação com a concentração de I^- que não reagiu, mesmo que a reação esteja 98% completa.

Teste a Você Mesmo Determine pAg^+ em 49,1 mL. (**Resposta:** 12,86)

No Ponto de Equivalência

Agora a quantidade de Ag^+ adicionada é exatamente a necessária para reagir com todo o I^- . Podemos imaginar que todo o AgI precipita e um pouco redissolve, fornecendo concentrações iguais de Ag^+ e I^- . O valor de pAg^+ é encontrado fazendo-se $[Ag^+] = [I^-] = x$ no produto de solubilidade:

$$[Ag^+][I^-] = K_{ps}$$

$$(x)(x) = 8,3 \times 10^{-17} \Rightarrow x = 9,1 \times 10^{-9} \Rightarrow pAg^+ = -\log x = 8,04$$

Esse valor de pAg^+ é independente das concentrações ou dos volumes originais.

Depois do Ponto de Equivalência

Praticamente todo o Ag^+ adicionado *antes* do ponto de equivalência precipitou. A solução contém todo o Ag^+ adicionado *depois* do ponto de equivalência. Admita que $V_{Ag^+} = 52,00$ mL. O volume que passa do ponto de equivalência é 2,00 mL. O cálculo se processa da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \text{Número de mols de } Ag^+ &= (0,00200\text{ L})(0,05000\text{ mol de } Ag^+/\text{L}) = 0,000100\text{ mol} \\ [Ag^+] &= (0,000100\text{ mol})/(0,07700\text{ L}) = 1,30 \times 10^{-3}\text{ M} \Rightarrow pAg^+ = 2,89 \end{aligned}$$

← Volume total = 77,00 mL

Podemos justificar três algarismos significativos para a mantissa do pAg^+ , porque há agora três algarismos significativos no valor da concentração $[Ag^+]$. Porém, para ser coerente com nossos resultados anteriores, conservaremos apenas dois algarismos.

Quando $V = V_e$, $[Ag^+]$ é determinada pela solubilidade do AgI puro. Esse problema é o mesmo que nós teríamos se tivéssemos adicionado $AgI(s)$ à água.

Quando $V > V_e$, a concentração $[Ag^+]$ é determinada pelo excesso de Ag^+ adicionado da bureta.

Para um cálculo rápido, levamos em conta que a concentração de Ag^+ na bureta é 0,050 00 M e que 2,00 mL dessa solução foram diluídos a $(25,00 + 52,00) = 77,00$ mL. Consequentemente, $[\text{Ag}^+]$ é

$$[\text{Ag}^+] = \underbrace{(0,050\,00\,\text{M})}_{\text{Concentração inicial de } \text{Ag}^+} \underbrace{\left(\frac{2,00}{77,00}\right)}_{\text{Fator de diluição}} = 1,30 \times 10^{-3}\,\text{M}$$

← Volume do Ag^+
← Volume total da solução

A Forma da Curva de Titulação

As curvas de titulação na Figura 26-8 ilustram o efeito das concentrações dos reagentes na titulação. O ponto de equivalência é o ponto da mudança abrupta da inclinação da curva. É o ponto onde o coeficiente angular (a inclinação) é máximo (nesse caso, o coeficiente angular é negativo) e é, portanto, o ponto de inflexão (no qual a derivada segunda é zero):

Inclinação (coeficiente angular) $\frac{dy}{dx}$ atinge seu maior valor mais pronunciada:

Ponto de inflexão: $\frac{d^2y}{dx^2} = 0$

Em titulações que envolvem estequiometria 1:1 nos reagentes, o ponto de equivalência é o ponto da mudança abrupta da curva de titulação. Para outras estequiometrias diferentes de 1:1, como $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$, a curva não é simétrica próximo ao ponto de equivalência. O ponto de equivalência não é no centro da região de mudança abrupta da curva, e ele não é um ponto de inflexão. Na prática, as condições são escolhidas de modo que as curvas de titulação sejam abruptas o suficiente para que o ponto de mudança abrupta seja uma boa estimativa do ponto de equivalência, independentemente da estequiometria.

A Figura 26-9 ilustra como o K_{ps} afeta a titulação dos íons halogenetos. O produto de menor produto de solubilidade, AgI , fornece a mudança mais acentuada no ponto de equivalência. Porém, mesmo para o AgCl , a mudança da curva é abrupta o suficiente para se localizar o ponto de equivalência com pequena incerteza. Quanto maior for a constante de equilíbrio para qualquer reação de titulação, mais pronunciada será a mudança na concentração próximo ao ponto de equivalência.

No ponto de equivalência, a mudança na curva de titulação é mais abrupta para o precipitado menos solúvel.

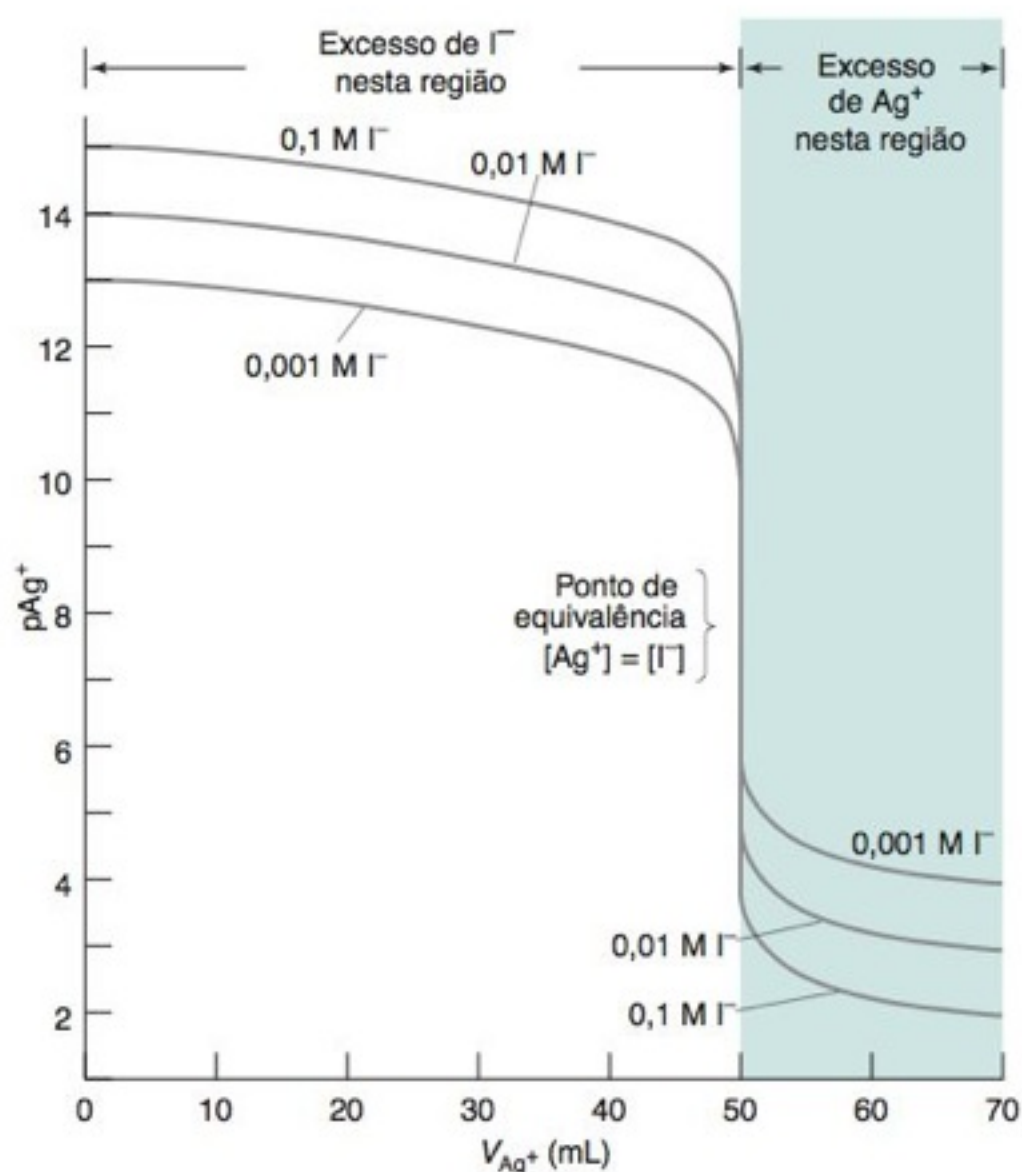


FIGURA 26-8 Curvas de titulação mostrando o efeito da diluição dos reagentes.

Curva externa: 25,00 mL da solução de I^- 0,100 0 M titulada com solução 0,050 00 M de Ag^+ .

Curva do meio: 25,00 mL da solução de I^- 0,010 00 M titulada com solução 0,005 000 M de Ag^+ .

Curva interna: 25,00 mL da solução de I^- 0,001 000 M titulada com solução 0,000 5000 M de Ag^+ .

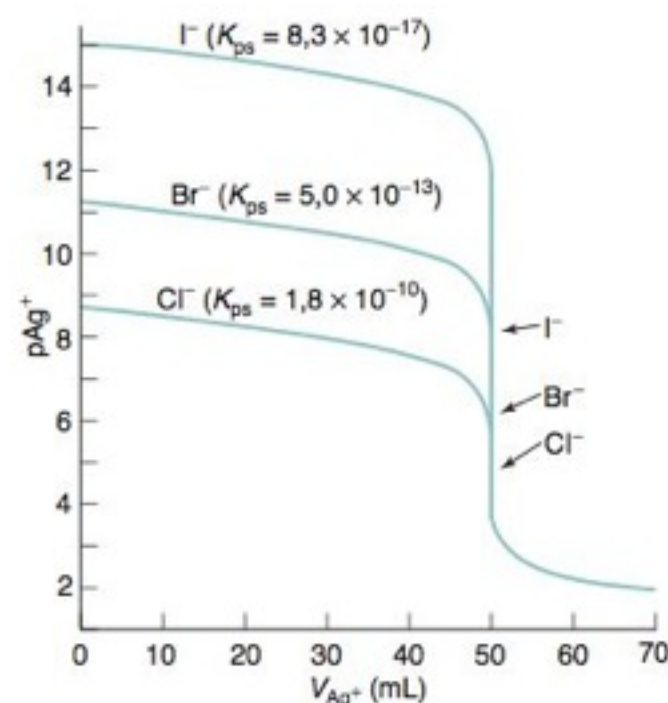
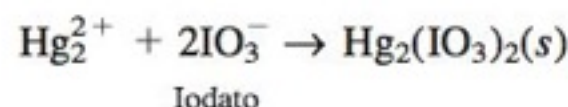


FIGURA 26-9 Curvas de titulação mostrando o efeito do K_{ps} . Cada curva é calculada para 25,00 mL de uma solução de halogeneto 0,100 0 M titulado com solução 0,050 00 M de Ag^+ . Os pontos de equivalência estão marcados por setas.

EXEMPLO Cálculo das Concentrações Durante uma Titulação por Precipitação

Um volume de 25,00 mL de uma solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,041 32 M foi titulada com uma solução de KIO_3 0,057 89 M.



O produto de solubilidade para o $\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2$ é $K_{ps} = 1,3 \times 10^{-18}$. Calcule a concentração de íons $[\text{Hg}_2^{2+}]$ na solução: (a) após a adição de 34,00 mL de KIO_3 ; (b) após a adição de 36,00 mL de KIO_3 ; e (c) no ponto de equivalência.

Solução O volume de iodato necessário para atingir o ponto de equivalência é encontrado da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \text{Número de mols de } \text{IO}_3^- &= \left(\frac{2 \text{ mol de } \text{IO}_3^-}{1 \text{ mol de } \text{Hg}_2^{2+}} \right) (\text{mols de } \text{Hg}_2^{2+}) \\ (V_e)(0,057 89 \text{ M}) &= \frac{2(25,00 \text{ mL})(0,041 32 \text{ M})}{1} \Rightarrow V_e = 35,69 \text{ mL} \end{aligned}$$

Número de mols de IO_3^- Número de mols de Hg_2^{2+}

(a) Quando $V = 34,00$ mL, a precipitação de Hg_2^{2+} ainda não está completa.

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \underbrace{\left(\frac{35,69 - 34,00}{35,69} \right)}_{\text{Fração remanescente}} \underbrace{(0,041 32 \text{ M})}_{\text{Concentração original de } \text{Hg}_2^{2+}} \underbrace{\left(\frac{25,00}{25,00 + 34,00} \right)}_{\text{Fator de diluição}} = 8,29 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Volume original de Hg_2^{2+}

Volume total da solução

(b) Quando $V = 36,00$ mL, a precipitação está completa. Passamos $(36,00 - 35,69) = 0,31$ mL além do ponto de equivalência. A concentração do excesso de IO_3^- é

$$[\text{IO}_3^-] = \underbrace{(0,057 89 \text{ M})}_{\text{Concentração original de } \text{IO}_3^-} \underbrace{\left(\frac{0,31}{25,00 + 36,00} \right)}_{\text{Fator de diluição}} = 2,94 \times 10^{-4} \text{ M}$$

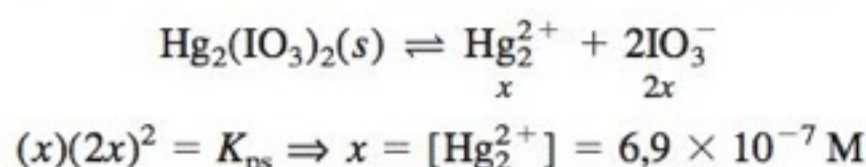
Volume do excesso de IO_3^-

Volume total da solução

A concentração de Hg_2^{2+} no equilíbrio com o $\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2$ sólido mais esse excesso de IO_3^- é

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{IO}_3^-]^2} = \frac{1,3 \times 10^{-18}}{(2,94 \times 10^{-4})^2} = 1,5 \times 10^{-11} \text{ M}$$

(c) No ponto de equivalência, temos IO_3^- suficiente para reagir com todo o Hg_2^{2+} . Podemos imaginar que todos os íons precipitam e, então, uma pequena parte do $\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2(s)$ torna a se dissolver, dando dois mols de iodato para cada mol de íon mercurioso:



Teste a Você Mesmo Determine $[\text{Hg}_2^{2+}]$ em 34,50 e 36,5 mL. (**Resposta:** $5,79 \times 10^{-4} \text{ M}$, $2,2 \times 10^{-12} \text{ M}$)

Para a realização dos cálculos precedentes, foi admitido que o único processo químico que ocorre é a reação do ânion com o cátion para precipitar o sal sólido. Se outras reações ocorrem, como a formação de complexos ou a formação de par iônico, temos de modificar os cálculos.

26-6 Titulação de uma Mistura

Se uma mistura de dois íons é titulada, o precipitado menos solúvel é formado primeiro. Se os dois produtos de solubilidade são suficientemente diferentes, a primeira precipitação estará quase completa antes de a segunda precipitação começar.

Um líquido contendo partículas suspensas é dito *turvo* por causa do espalhamento da luz pelas partículas.

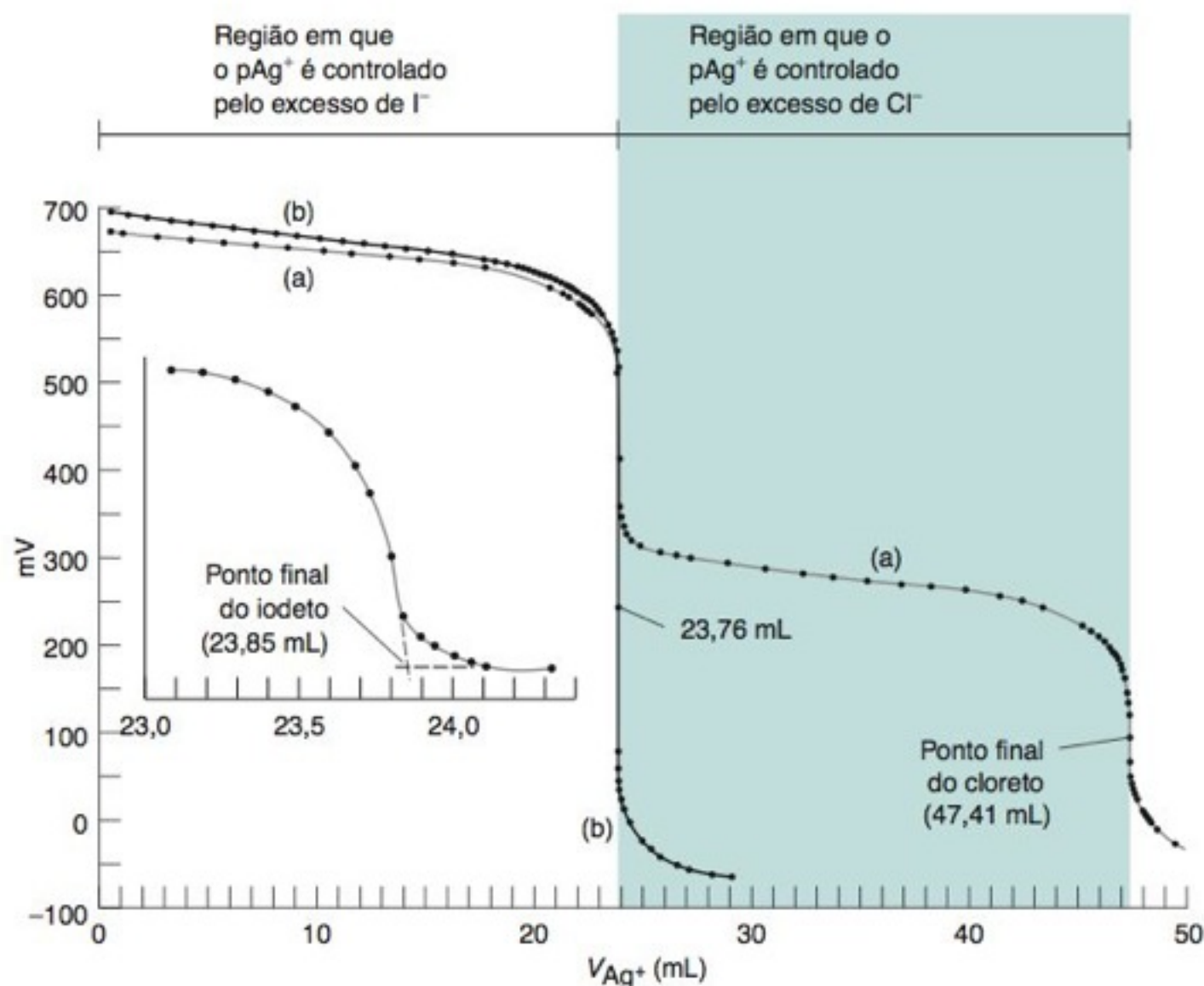


FIGURA 26-10 Curvas de titulação experimental. (a) Curva de titulação para 40,00 mL de uma solução de KI 0,050 2 M mais KCl 0,050 0 M titulada com solução de AgNO_3 0,084 5 M. Observa-se na figura uma vista expandida da região próxima ao primeiro ponto de equivalência. (b) Curva de titulação para 20,00 mL de uma solução de I^- 0,100 4 M titulada com uma solução de Ag^+ 0,084 5 M.

Considere a titulação com AgNO_3 de uma solução contendo KI e KCl. Como $K_{ps}(\text{AgI}) \ll K_{ps}(\text{AgCl})$, o AgI precipita primeiro e o Cl^- permanece na solução. Quando a precipitação do I^- está quase completa, a concentração de Ag^+ aumenta abruptamente e o AgCl começa a precipitar. Por fim, quando o Cl^- é consumido, ocorre nova mudança abrupta na $[\text{Ag}^+]$. Qualitativamente, esperamos ver duas inflexões na curva de titulação. A primeira corresponde ao ponto de equivalência do AgI, e a segunda, ao ponto de equivalência do AgCl.

A Figura 26-10 mostra uma curva experimental para essa titulação. A aparelhagem usada para adquirir os dados da curva é mostrada na Figura 26-11, e a teoria de como esse sistema mede a concentração de Ag^+ é discutida na Seção 14-2.

O ponto final do I^- é dado pela interseção da curva muito inclinada com a curva aproximadamente horizontal, mostrada no destaque da Figura 26-10. A precipitação do I^- não está de todo completa quando o Cl^- começa a precipitar. (Sabemos que a precipitação do I^- não está completa por meio de cálculos. É para isso que esses cálculos desagradáveis servem!) Consequentemente, o final da parte muito inclinada (a interseção) é uma aproximação melhor para o ponto de equivalência do que o meio da seção muito inclinada. O ponto final do Cl^- é dado como o ponto médio da segunda região muito inclinada, em 47,41 mL.

Quando uma mistura é titulada, o produto com o menor K_{ps} precipita primeiro se a estequiometria dos diferentes possíveis precipitados é a mesma. A precipitação de I^- e Cl^- com Ag^+ produz duas inflexões diferentes na curva de titulação. A primeira corresponde a reação do I^- , e a segunda, a reação do Cl^- .

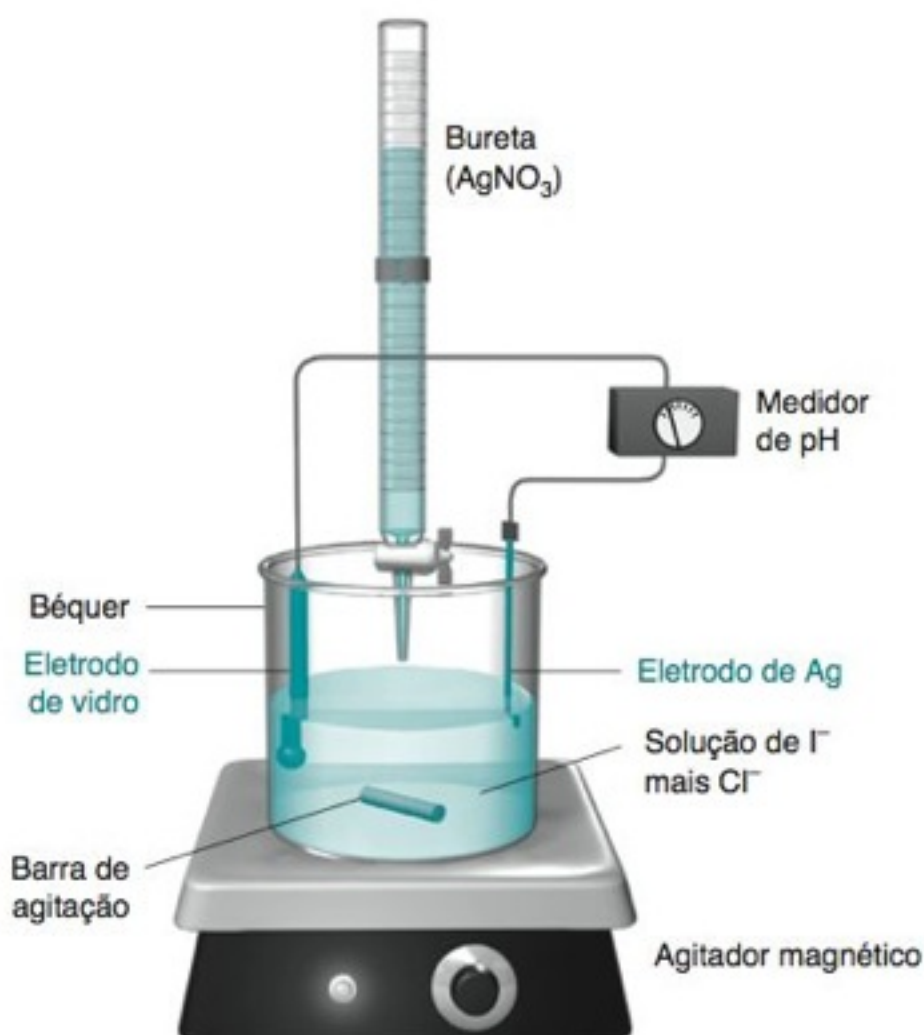


FIGURA 26-11 Aparelhagem para medir as curvas de titulação da Figura 26-10. O eletrodo de prata responde a mudanças na concentração de Ag^+ , e o eletrodo de vidro fornece um potencial de referência constante neste experimento. A diferença de potencial medida varia em, aproximadamente, 59 mV para cada fator de 10 de variação na $[\text{Ag}^+]$. Todas as soluções, incluindo o AgNO_3 , são mantidas em pH 2,0 pelo uso de um tampão de sulfato 0,010 M, preparado a partir de H_2SO_4 e KOH.

O número de mols de Cl^- na amostra corresponde ao número de mols de Ag^+ adicionados entre o primeiro e o segundo ponto final. Isto é, ele requer 23,85 mL de Ag^+ para precipitar o I^- e $(47,41 - 23,85) = 23,56$ mL de Ag^+ para precipitar o Cl^- .

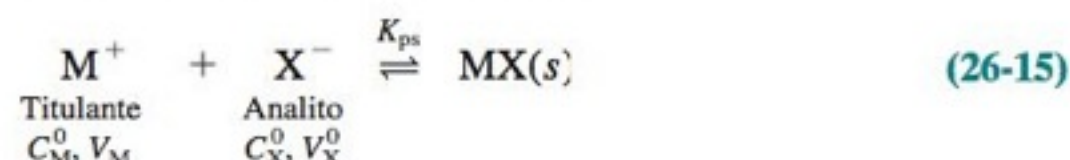
Comparando-se as curvas de titulação da mistura I^-/Cl^- e do I^- puro na Figura 26-10, observa-se que o ponto final do I^- é 0,38% maior do que na titulação da mistura I^-/Cl^- . Esperamos o primeiro ponto final em 23,76 mL, mas ele é observado em 23,85 mL. Dois fatores contribuem para esse valor alto. Um é o erro experimental aleatório, que está sempre presente e tem a mesma probabilidade de ser positivo ou negativo. No entanto, o ponto final de algumas titulações, especialmente da titulação da mistura de Br^-/Cl^- , é conhecido como estando, sistematicamente, entre 0 e 3% maior, dependendo das condições. Esse erro é atribuído à *coprecipitação* de AgCl com AgBr . Embora não exceda o produto de solubilidade do AgCl , uma pequena quantidade de Cl^- liga-se ao AgBr como parte do precipitado e leva consigo a quantidade correspondente de Ag^+ . Uma elevada concentração de ânion nitrato reduz a extensão da coprecipitação, talvez porque o NO_3^- compete com o Cl^- por sítios de ligação.

O segundo ponto final na Figura 26-10 corresponde à precipitação total de ambos os halogenetos. Ele é observado no valor de V_{Ag^+} esperado. A concentração de Cl^- , encontrada a partir da *diferença* entre os dois pontos finais, será ligeiramente baixa na Figura 26-10, porque o primeiro ponto final está ligeiramente alto.

26-7 Cálculo das Curvas de Titulação Usando uma Planilha Eletrônica

Até agora, estudamos a química que ocorre nos diferentes estágios de uma titulação por precipitação e vimos como calcular a mão a forma da curva de titulação. No entanto, as planilhas eletrônicas são mais poderosas do que os cálculos manuais e menos propensas a erros. Se não houver disponibilidade de uma planilha eletrônica, você pode pular esta seção sem perda de continuidade.

Considere a adição de V_M litros do cátion M^+ (cuja concentração inicial é C_M^0) a V_X^0 litros de uma solução contendo o ânion X^- com a concentração C_X^0 .



Sabemos que o número total de mols adicionados de M ($= C_M^0 \cdot V_M$) tem que ser igual ao número de mols de M^+ em solução ($= [M^+] \cdot (V_M + V_X^0)$) mais o número de mols do precipitado $\text{MX}(s)$. (Essa igualdade é chamada de *balanço de massa*, ainda que, na verdade, seja um *balanço de mols*.) Da mesma forma, podemos escrever o balanço de massa para X .

$$\text{Balanço de massa para } M: \underbrace{C_M^0 \cdot V_M}_{\substack{\text{Número total} \\ \text{de mols} \\ \text{adicionados de } M}} = \underbrace{[M^+](V_M + V_X^0)}_{\substack{\text{Número de mols} \\ \text{de } M \text{ em solução}}} + \underbrace{\text{mol MX}(s)}_{\substack{\text{Número de mols} \\ \text{de } M \text{ no precipitado}}} \quad (26-16)$$

$$\text{Balanço de massa para } x: \underbrace{C_X^0 \cdot V_X^0}_{\substack{\text{Número total} \\ \text{de mols} \\ \text{adicionados de } X}} = \underbrace{[X^-](V_M + V_X^0)}_{\substack{\text{Número de mols} \\ \text{de } X \text{ em solução}}} + \underbrace{\text{mol MX}(s)}_{\substack{\text{Número de mols} \\ \text{de } X \text{ no precipitado}}} \quad (26-17)$$

Igualamos agora o número de mols de $\text{MX}(s)$ da Equação 26-16 com o número de mols de $\text{MX}(s)$ da Equação 26-17:

$$C_M^0 \cdot V_M - [M^+](V_M + V_X^0) = C_X^0 \cdot V_X^0 - [X^-](V_M + V_X^0)$$

que pode ser rearrumada em

$$\text{Precipitação de } X^- \text{ por } M^+: \quad V_M = V_X^0 \left(\frac{C_X^0 + [M^+] - [X^-]}{C_M^0 - [M^+] + [X^-]} \right) \quad (26-18)$$

A Equação 26-18 relaciona o volume adicionado de M^+ às concentrações $[M^+]$ e $[X^-]$ e às constantes V_X^0 , C_X^0 e C_M^0 . Para usar a Equação 26-18 em uma planilha eletrônica, *entramos com os valores de pM e calculamos os valores correspondentes de V_M* , como é mostrado na Figura 26-12 para a titulação do iodeto da Figura 26-9. Essa é a maneira inversa daquela que normalmente se usa para calcular uma curva de titulação na qual V_M é a entrada e pM

O *balanço de massa* estabelece que o número de mols de um elemento em todas as espécies presentes em uma mistura é igual ao número total de mols daquele elemento transferidos para a solução.

	A	B	C	D	E
1	Titulação de I ⁻ com Ag ⁺				
2					
3	Kps(AgI) =	pAg	[Ag ⁺]	[I ⁻]	V _m
4	8,30E-17	15,08	8,32E-16	9,98E-02	0,035
5	V _o =	15	1,00E-15	8,30E-02	3,195
6	25	14	1,00E-14	8,30E-03	39,322
7	Co(I) =	12	1,00E-12	8,30E-05	49,876
8	0,1	10	1,00E-10	8,30E-07	49,999
9	Co(Ag) =	8	1,00E-08	8,30E-09	50,000
10	0,05	6	1,00E-06	8,30E-11	50,001
11		4	1,00E-04	8,30E-13	50,150
12		3	1,00E-03	8,30E-14	51,531
13		2	1,00E-02	8,30E-15	68,750
14	C4 = 10 ^{-B4}				
15	D4 = \$A\$4/C4				
16	E4 = \$A\$6*(\$A\$8+C4-D4)/(\$A\$10-C4+D4)				

FIGURA 26-12 Planilha eletrônica para a titulação de 25 mL de uma solução de I⁻ 0,1 M com solução de Ag⁺ 0,05 M.

é a saída. A coluna C da Figura 26-12 é calculada com a fórmula $[M^+] = 10^{-pM}$, e a coluna D é dada por $[X^-] = K_{ps}/[M^+]$. A coluna E é calculada a partir da Equação 26-18. O primeiro valor usado de pM (15,08) foi selecionado, por tentativa e erro, para produzir um pequeno V_m . Podemos começar de onde quisermos. Se o valor inicial de pM é anterior ao ponto inicial real, então o valor de V_m na coluna E será negativo. Na prática, se quisermos fazer um gráfico exato da curva de titulação, precisamos de mais pontos do que os que foram mostrados.

26-8 Detecção do Ponto Final

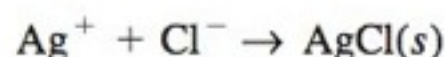
A detecção do ponto final para titulações de precipitação normalmente é feita com eletrodos (Figura 26-11) ou indicadores. Dedicamos esta seção à discussão de dois métodos com indicadores aplicados à titulação de Cl⁻ com Ag⁺.

Titulação de Volhard: formação de um complexo solúvel colorido no ponto final.

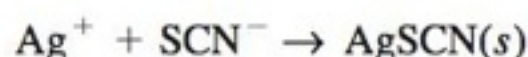
Titulação de Fajans: adsorção de um indicador colorido ao precipitado no ponto final.

Titulação de Volhard

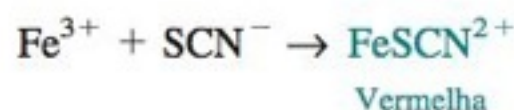
A titulação de Volhard é uma titulação de Ag⁺ em uma solução de HNO₃. Para a determinação de Cl⁻, é necessário uma titulação de retorno. Primeiro, o Cl⁻ é precipitado por uma quantidade conhecida e em excesso de uma solução padrão de AgNO₃.



O AgCl é filtrado e lavado. O excesso de Ag⁺ no filtrado é titulado com uma solução-padrão de KSCN (tiocianato de potássio) na presença de Fe³⁺.



Quando todo o Ag⁺ tiver sido consumido, o SCN⁻ reage com o Fe³⁺ para formar um complexo de cor vermelha.



O aparecimento da cor vermelha indica o ponto final. Sabendo quanto de SCN⁻ foi necessário para a titulação de retorno, saberemos quanto de Ag⁺ sobrou da reação com o Cl⁻. Como a quantidade total de Ag⁺ é conhecida, a quantidade consumida pelo Cl⁻ pode ser calculada.

Na análise de Cl⁻ pelo método de Volhard, o ponto final irá desvanecer lentamente se o AgCl não for retirado do meio, pois o AgCl é mais solúvel que o AgSCN. O AgCl se dissolve lentamente e é substituído pelo AgSCN. Para eliminar essa reação secundária, devemos filtrar o AgCl e titular o Ag⁺ apenas no filtrado. O Br⁻ e o I⁻, cujos sais de prata são *menos* solúveis que o AgSCN, podem ser titulados pelo método de Volhard sem o isolamento do precipitado de haleto de prata.

As titulações que utilizam Ag⁺ como titulante são chamadas **titulações argentométricas**.

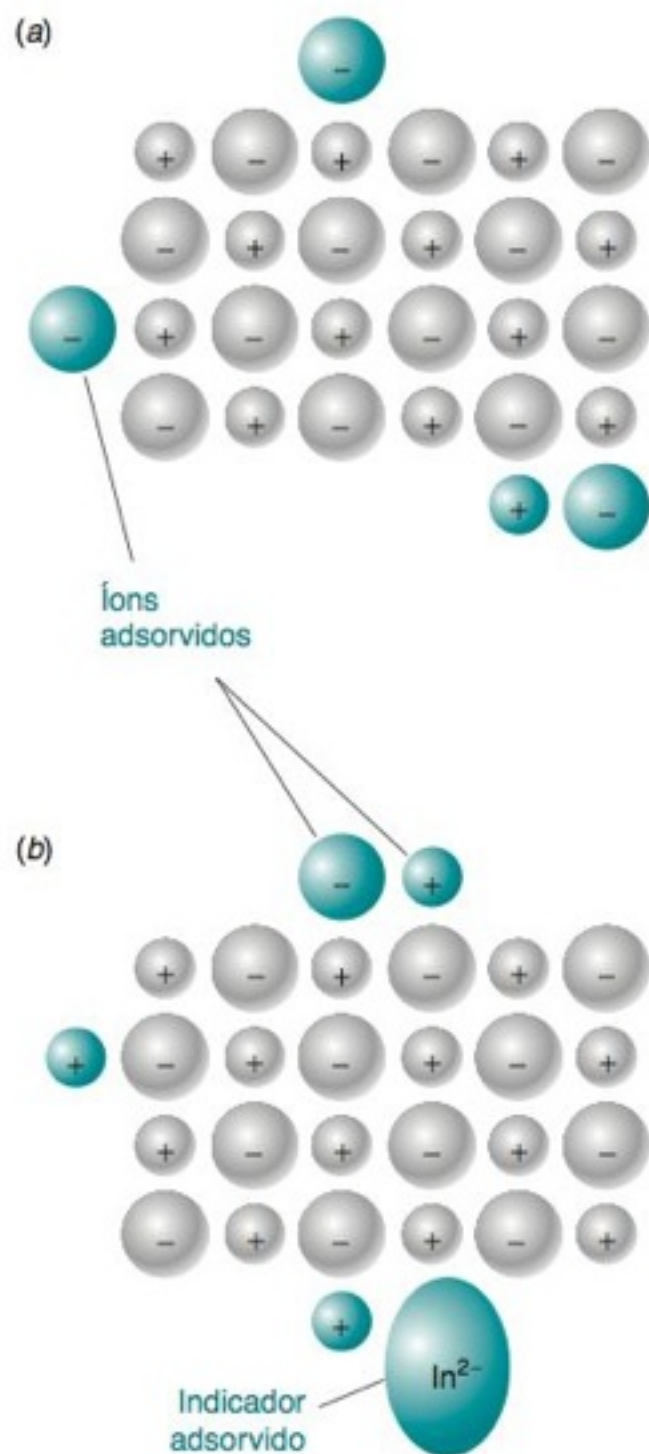


FIGURA 26-13 Os íons da solução são adsorvidos na superfície dos cristalitos em crescimento. (a) O crescimento do cristal na presença de excesso de ânions no retículo (ânions que pertencem ao cristal) terá uma fraca carga negativa porque os ânions são predominantemente adsorvidos. (b) O crescimento do cristal na presença de um excesso de cátions no retículo terá uma fraca carga positiva e poderá, portanto, adsorver o íon negativo do indicador. Ânions e cátions em solução que não pertencem ao retículo do cristal têm menos probabilidade de adsorção do que os íons pertencentes ao retículo. Os diagramas na figura omitem outros íons em solução. De maneira geral, cada solução mais seus cristalitos em crescimento possui carga total zero.

Como o método de Volhard é uma titulação de Ag^+ , ele pode ser adaptado para a determinação de qualquer ânion que forme um sal de prata insolúvel.

Titulação de Fajans

A titulação de Fajans utiliza um **indicador de adsorção**. Para vermos como esse processo ocorre, devemos considerar a carga elétrica na superfície do precipitado. Quando Ag^+ é adicionado ao Cl^- , haverá um excesso de íons Cl^- em solução antes do ponto de equivalência. Alguns Cl^- são adsorvidos seletivamente na superfície do AgCl conferindo uma carga negativa à superfície do cristal (Figura 26-13a). Após o ponto de equivalência, há um excesso de Ag^+ na solução. A adsorção de cátions Ag^+ na superfície do AgCl cria cargas positivas sobre o precipitado (Figura 26-13b). A mudança abrupta da carga negativa para a carga positiva ocorre no ponto de equivalência.

Os indicadores de adsorção são, normalmente, corantes aniônicos, que são atraídos para as partículas carregadas positivamente, produzidas imediatamente após o ponto de equivalência. A adsorção do corante carregado negativamente, na superfície do precipitado carregado positivamente, muda a cor do corante. A mudança de cor indica o ponto final da titulação. Como o indicador reage com a superfície do precipitado, desejamos então que ele tenha a maior área superficial possível. Para conseguir a área superficial máxima, usamos condições que mantenham as partículas tão pequenas quanto possível, pois partículas pequenas possuem área superficial maior do que igual volume de partículas grandes. Baixa concentração de eletrólitos ajuda a prevenir a coagulação do precipitado e a manter o tamanho das partículas pequeno.

O indicador mais comumente usado para o AgCl é diclorofluoresceína. Este corante possui uma cor amarelo-esverdeada em solução, mas torna-se rosa quando é adsorvido no AgCl (Demonstração 26-2 e Prancha 33 do Encarte em Cores). Como o indicador é um ácido fraco e deve estar presente em sua forma aniônica, o pH da reação deve ser controlado. O corante eosina é útil na titulação de Br^- , I^- e SCN^- . Ele fornece uma visualização mais acentuada do ponto final do que a diclorofluoresceína e é mais sensível (isto é, menos halogeneto pode ser titulado). Ele não pode ser usado para o AgCl porque a eosina se liga mais fortemente ao AgCl do que o íon Cl^- . Ou seja, a eosina liga-se aos cristais de AgCl antes que as partículas se tornem positivamente carregadas. O indicador mais comumente usado para o AgCl é diclorofluoresceína. Esse corante possui uma cor amarelo-esverdeada em solução, mas torna-se rosa quando é adsorvido no AgCl (Demonstração 26-2 e Prancha 33 do Encarte em Cores). Como o indicador é um ácido fraco e deve estar presente em sua forma aniônica, o pH da reação deve ser controlado. O corante eosina é útil na titulação de Br^- , I^- e SCN^- . Ele fornece uma visualização mais acentuada do ponto final do que a diclorofluoresceína e é mais sensível (isto é, menos halogeneto pode ser titulado). Ele não pode ser usado para o AgCl porque a eosina se liga mais fortemente ao AgCl do que o íon Cl^- . Ou seja, a eosina liga-se aos cristais de AgCl antes que as partículas se tornem positivamente carregadas.

Em todas as titulações argentométricas, em especialmente com indicadores de adsorção, deve-se evitar luz forte (como a luz do dia que entra pela janela). A luz causa a decomposição dos sais de prata, e os indicadores de adsorção são especialmente sensíveis à luz.

As aplicações das titulações por precipitação estão listadas na Tabela 26-5. Enquanto o método de Volhard é um método de titulação argentométrica, o de Fajans possui uma aplicação mais ampla. Como a titulação de Volhard é realizada em solução ácida (normalmente HNO_3 0,2 M), ela evita certas interferências que afetam outras titulações. Sais de prata dos ânions CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e AsO_4^{3-} são solúveis em soluções ácidas; portanto, esses ânions não interferem na análise.

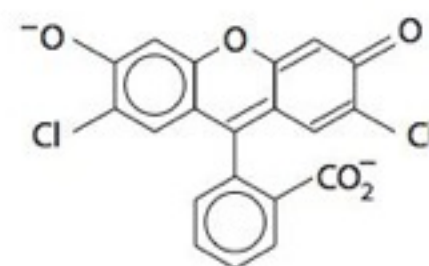
DEMONSTRAÇÃO 26-2 Titulação de Fajans

A titulação de Fajans do Cl^- com Ag^+ demonstra a utilidade do indicador de ponto final em titulações por precipitação. Dissolvemos 0,5 g de NaCl mais 0,15 g de dextrina em 400 mL de água. A função da dextrina é retardar a coagulação do precipitado de AgCl . Adicionamos 1 mL da solução do indicador diclorofluoresceína contendo 1 mg/mL de diclorofluoresceína em etanol aquoso a 95% ou 1 mg/mL do sal de sódio em água. Titulamos a solução de NaCl com uma solução contendo

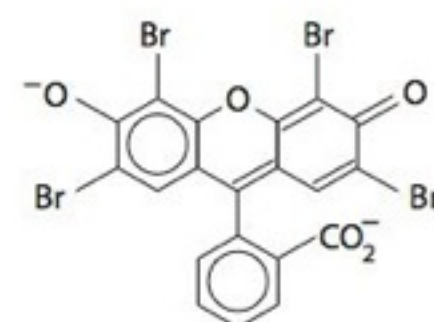
do 2 g de AgNO_3 em 30 mL de água. São necessários cerca de 20 mL para atingir o ponto final. A Prancha 33 do Encarte em Cores mostra a cor amarela do indicador na solução de NaCl antes da titulação, a aparência branco-leitosa da suspensão de AgCl durante a titulação, antes de se alcançar o ponto final, e a suspensão rosa no ponto final, quando o indicador aniônico se adsorve às partículas catiônicas do precipitado.

TABELA 26-5 Aplicações das titulações por precipitação

Espécies analisadas	Notas
Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , CNO ⁻ , AsO ₄ ³⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , CN ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , S ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	<i>Método de Volhard</i> Não é necessária a remoção do precipitado. É necessária a remoção do precipitado.
BH ₄ ⁻ K ⁺	Titulação de retorno do Ag ⁺ após a reação com o BH ₄ ⁻ : BH ₄ ⁻ + 8Ag ⁺ + 8OH ⁻ → 8Ag(s) + H ₂ BO ₃ ⁻ + 5H ₂ O O K ⁺ é inicialmente precipitado com um excesso conhecido de (C ₆ H ₅) ₄ B ⁻ . O (C ₆ H ₅) ₄ B ⁻ restante é precipitado com um excesso conhecido de Ag ⁺ . O Ag ⁺ que não reagiu é então titulado com SCN ⁻ .
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ Zn ²⁺	<i>Método de Fajans</i> Titulação com Ag ⁺ . Detecção com corantes, como fluoresceína, diclorofluoresceína, eosina, azul de bromofenol. Titulação com K ₄ Fe(CN) ₆ para produzir K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ . Detecção do ponto final com difenilamina.
SO ₄ ²⁻	Titulação com Ba(OH) ₂ em metanol aquoso a 50% usando vermelho de alizarina S como indicador.
Hg ₂ ²⁺	Titulação com NaCl para produzir Hg ₂ Cl ₂ . O ponto final é detectado com azul de bromofenol.
PO ₄ ³⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	Titulação com Pb(CH ₃ CO ₂) ₂ para dar Pb ₃ (PO ₄) ₂ ou PbC ₂ O ₄ . O ponto final é detectado com dibromofluoresceína (PO ₄ ³⁻) ou fluoresceína (C ₂ O ₄ ²⁻).



Diclorofluoresceína



Tetrabromofluoresceína (eosina)

Termos Importantes

Absorção	Análise termogravimétrica	Ignição	Precipitação homogênea
Acumulação	Coloide	Indicador de adsorção	Solução supersaturada
Adsorção	Coprecipitação	Nucleação	Substância higroscópica
Agente de mascaramento	Curva de titulação	Peptização	Titulação argentométrica
Agente precipitante	Diálise	Pirólise	Titulação de Fajans
Análise gravimétrica	Digestão	Ponto de equivalência	Titulação de Volhard
Análise por combustão	Dupla camada elétrica	Ponto final	Titulação gravimétrica

Resumo

A análise gravimétrica se fundamenta na formação de um produto conhecido cuja massa pode ser relacionada com a massa do analito. Normalmente, o íon do analito é precipitado por um contra íon adequado. Medidas tomadas para reduzir a supersaturação e, assim, promover a formação de partículas grandes facilmente filtráveis (um comportamento oposto aos coloides) incluem (1) elevação da temperatura durante a precipitação, (2) adição lenta com uma mistura rápida dos reagentes, (3) manutenção de um grande volume onde se encontra a amostra e (4) uso de uma precipitação homogênea. Os precipitados geralmente são digeridos na água-mãe quente para promover o crescimento das partículas e a recristalização. Todos os precipitados são, então, filtrados e lavados; alguns têm que ser lavados com um eletrólito volátil para evitar a peptização. O produto é aquecido à secura ou queimado, de modo a alcançar uma composição estável e reproduzível. Os cálculos gravimétricos relacionam o número de mols do produto com o número de mols do analito.

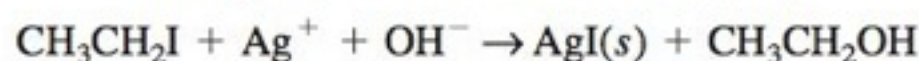
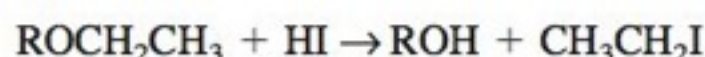
Na análise por combustão para C, H, N, S e halogênios, um composto orgânico em uma cápsula de estanho é aquecido rapidamente na presença de um excesso de oxigênio, formando, principalmente, CO₂, H₂O, N₂, SO₂ e HX (halogenetos de hidrogênio). Um catalisador de oxidação quente completa o processo, e cobre metálico quente retira o oxigênio em excesso. Na análise de enxofre, o cobre quente também converte SO₃ em SO₂. Os produtos podem ser separados por cromatografia a gás e determinados com base em suas condutividades térmicas. Alguns instrumentos usam a absorção no infravermelho ou as reações coulométricas (contagem de elétrons por meio de um circuito eletrônico) com íons Ag⁺ gerados eletroliticamente. A análise de oxigênio é feita por pirólise em ausência de oxigênio, um processo que converte, no fim, todo o oxigênio presente em um composto em CO.

As concentrações dos reagentes e dos produtos durante uma titulação de precipitação são calculadas em três regiões. Antes do ponto de equivalência, há um excesso de analito,

cujas concentrações são o produto (fração remanescente) \times (concentração inicial) \times (fator de diluição). A concentração do titulante pode ser determinada a partir do produto de solubilidade do precipitado e da concentração conhecida do excesso de analito. No ponto de equivalência, as concentrações de ambos os reagentes são controladas pelo produto de solubilidade. Depois do ponto de equivalência, a concentração do analito pode ser determinada a partir do produto de solubilidade do precipitado e da concentração conhecida do excesso de titulante.

Exercícios

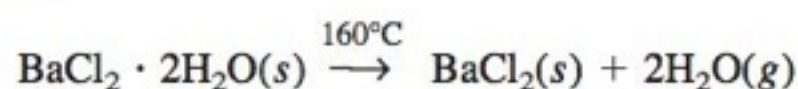
26-A. Um composto orgânico, com uma massa fórmula de 417 g/mol, foi analisado com relação à presença de grupos etoxila ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$) pelas reações



25,42 mg de amostra do composto produziram 29,03 mg de AgI. Quantos grupos etoxila existem em cada molécula?

26-B. 0,649 g de amostra contendo somente K_2SO_4 (MF 174,27) e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (MF 132,14) foi dissolvido em água e tratado com $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ para precipitar todo o SO_4^{2-} como BaSO_4 (MF 233,40). Determine a porcentagem em massa do K_2SO_4 na amostra se foi formado 0,977 g de precipitado.

26-C. Considere uma mistura de dois sólidos, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MF 244,26) e KCl (MF 74,551), em uma proporção desconhecida. (A notação $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ significa que um cristal é formado com duas moléculas de água para cada BaCl_2 .) Quando a amostra desconhecida é aquecida a 160°C por 1 h, a água de cristalização é removida:



Uma amostra pesando originalmente 1,783 9 g pesou 1,562 3 g após o aquecimento. Calcule a porcentagem em massa de Ba, K e Cl na amostra original.

26-D. Uma mistura contendo somente tetrafluoroborato de alumínio, $\text{Al}(\text{BF}_4)_3$ (MF 287,39), e nitrato de magnésio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (MF 148,31), pesou 0,282 8 g. Ela foi dissolvida em solução aquosa de HF a 1% em massa e tratada com solução de nitron para precipitar uma mistura de tetrafluoroborato de nitron e nitrato de nitron pesando 1,322 g. Determine a porcentagem em massa de Mg na mistura sólida original.

Problemas

Análise Gravimétrica

26-1. (a) Qual é a diferença entre absorção e adsorção?

(b) Em que uma inclusão difere de uma oclusão?

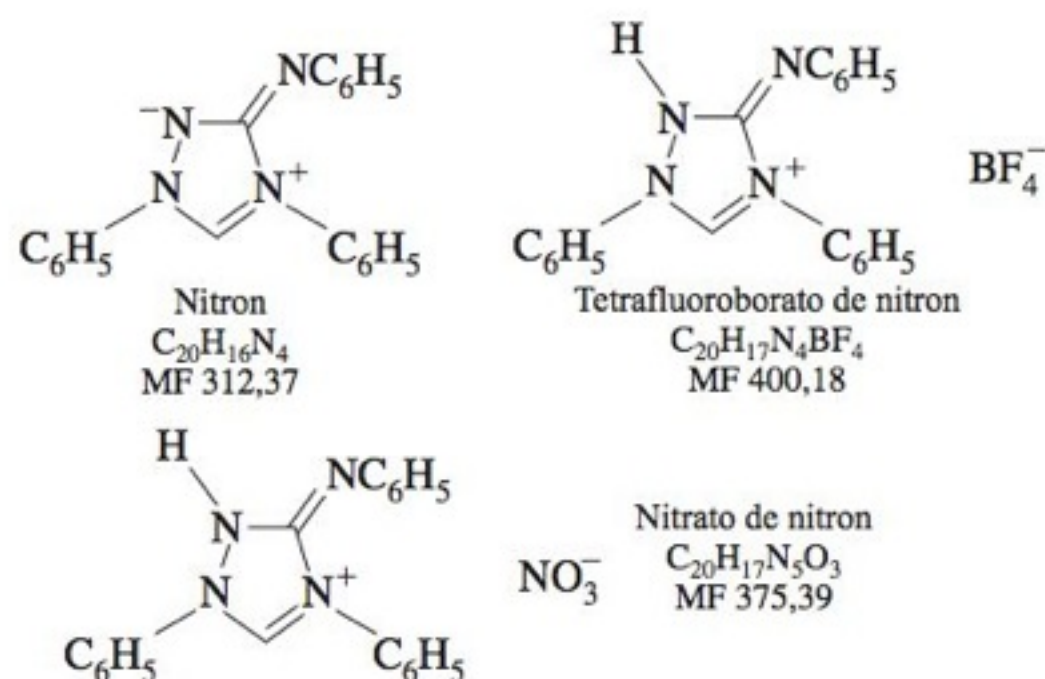
26-2. Estabeleça quatro propriedades desejáveis de um precipitado gravimétrico.

26-3. Por que uma supersaturação relativa alta é indesejável em uma precipitação gravimétrica?

26-4. Que medidas podem ser tomadas para diminuir a supersaturação relativa durante uma precipitação?

26-5. Por que vários precipitados iônicos são lavados com solução eletrolítica em vez de água pura?

A titulação de Volhard determina Ag^+ com base na reação de Fe^{3+} com o SCN^- após a precipitação completa do AgSCN . Ânions que precipitam com Ag^+ são determinados tratando-os com um excesso conhecido de Ag^+ e, então, fazendo uma titulação de retorno do excesso de Ag^+ por meio do método de Volhard. A titulação de Fajans se aplica a muitas precipitações que não envolvem necessariamente íons Ag^+ . O ponto final é uma mudança de cor que ocorre quando um indicador carregado é adsorvido sobre uma superfície carregada do precipitado após o ponto de equivalência.



26-E. 50,0 mL de uma solução de KSCN 0,080 0 M são titulados com uma solução de Cu^+ 0,040 0 M. O produto de solubilidade do CuSCN é $4,8 \times 10^{-15}$. Para cada um dos volumes de titulante a seguir, calcule o pCu^+ e faça um gráfico de pCu^+ versus mililitros de Cu^+ adicionados: 0,10, 10,0, 25,0, 50,0, 75,0, 95,0, 99,0, 99,9, 100,0, 101,0, 110,0 mL.

26-F. Considere a titulação de 50,00 ($\pm 0,05$) mL de uma mistura de I^- e SCN^- com uma solução de Ag^+ 0,068 3 ($\pm 0,000 1$) M. O primeiro ponto de equivalência é observado em 12,6 ($\pm 0,4$) mL, e o segundo ocorre em 27,7 ($\pm 0,3$) mL.

(a) Determine a molaridade e a incerteza na molaridade do tioscianato na mistura original.

(b) Suponha que as incertezas listadas anteriormente sejam as mesmas, exceto a incerteza do primeiro ponto de equivalência, ($12,6 \pm ?$ mL), que é variável. Qual é a incerteza máxima (mililitros) do primeiro ponto de equivalência se a incerteza na molaridade do SCN^- é $\leq 4,0\%$?

26-6. Por que é preferível lavar o precipitado de AgCl com solução de NaNO_3 do que com HNO_3 aquoso?

26-7. Por que uma reprecipitação seria usada em uma análise gravimétrica?

26-8. Explique o que é feito na análise termogravimétrica.

26-9. Explique como a microbalança de cristal de quartzo descrita no começo do Capítulo 2 consegue determinar valores extremamente pequenos de massa.

26-10. 50,00 mL de uma solução contendo NaBr foram tratados com excesso de AgNO_3 para precipitar 0,214 6 g de AgBr (MF 187,772). Qual era a molaridade de NaBr na solução?

26-11. Para determinar o teor de Ce^{4+} em um sólido, 4,37 g de amostra foram dissolvidas e tratadas com excesso de iodato para precipitar $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$. O precipitado foi coletado, bem lavado, seco e queimado para produzir 0,104 g de CeO_2 (MF 172,114). Qual era a porcentagem em massa de Ce no sólido original?

26-12 Marie Curie dissolveu 0,091 92 g de RaCl_2 e o tratou com excesso de AgNO_3 para precipitar 0,088 90 g de AgCl . Naquela época (1900), a massa atômica do Ag era conhecida como 107,8, e a do Cl, 35,4. A partir desses valores, encontre a massa atômica do Ra que Marie Curie calculou.

26-13. 0,050 02 g de uma amostra de piperazina impura continha 71,29% em massa de piperazina (MF 86,136). Quantos gramas de produto (MF 206,240) serão formados quando essa amostra for analisada pela Reação 26-6?

26-14. 1,000 g de uma amostra desconhecida produziu 2,500 g de bis(dimetilglioximato) de níquel(II) (MF 288,91) quando analisada pela Reação 26-7. Determine a porcentagem em massa de Ni na amostra desconhecida.

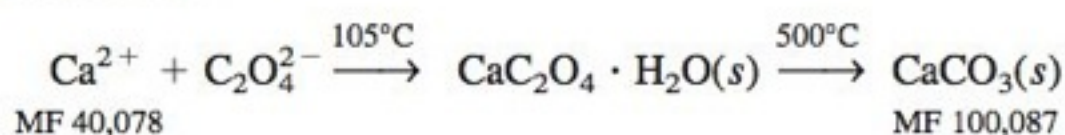
26-15. Com relação à Figura 26-4, diga o nome do produto obtido quando salicilato de cálcio monoidratado é aquecido a 550°C e a $1\ 000^\circ\text{C}$. Usando as massas fórmula desses produtos, calcule qual a massa que deve restar quando 0,635 6 g de salicilato de cálcio monoidratado é aquecido a 550°C ou a $1\ 000^\circ\text{C}$.

26-16. Um método para a determinação de carbono orgânico solúvel em água do mar envolve a oxidação da matéria orgânica a CO_2 com $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, seguida pela determinação gravimétrica do CO_2 retido por uma coluna de amianto revestido com NaOH. Uma amostra de água pesando 6,234 g produziu 2,378 mg de CO_2 (MF 44,010). Calcule o teor de carbono em ppm na amostra de água do mar.

26-17. Quantos mililitros de uma solução alcoólica de dimetilglioxima a 2,15% devem ser usados para proporcionar um excesso de 50% para a Reação 26-7 com 0,9984 g de aço contendo 2,07% em massa de Ni? Admita que a densidade da solução de dimetilglioxima seja de 0,790 g/mL.

26-18. Vinte tablets de ferro dietéticos com uma massa total de 22,131 g foram moídos e misturados por completo. A seguir, 2,998 g de pó foram dissolvidos em HNO_3 e aquecidos para converter todo o ferro em Fe^{3+} . A adição de NH_3 levou a uma precipitação quantitativa de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que foi calcinada, formando 0,264 g de Fe_2O_3 (MF 159,69). Qual é a massa média de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (MF 278,01) em cada tablete?

26-19. Um mineral em fino estado de divisão (0,632 4 g) foi dissolvido em 25 mL de HCl 4 M fervente e diluído com 175 mL de H_2O contendo duas gotas do indicador vermelho de metila. A solução foi aquecida a 100°C , e uma solução aquecida contendo 2,0 g de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ foi adicionada lentamente para precipitar CaC_2O_4 . A seguir, NH_3 6 M foi adicionado até que o indicador mudasse de vermelho para amarelo, indicando que o líquido estava neutro ou levemente básico. Após resfriamento lento por 1 h, o líquido foi decantado, o sólido transferido para um cadinho e lavado cinco vezes com solução 0,1 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ até que nenhum Cl^- fosse mais detectado no filtrado com a adição de solução de AgNO_3 . O cadinho foi seco a 105°C durante 1 h e, então, levado a um forno a $500^\circ \pm 25^\circ\text{C}$ durante 2 h.



A massa do cadinho vazio foi de 18,231 1 g, e a massa do cadinho com $\text{CaCO}_3(s)$ foi de 18,546 7 g.

(a) Determine a porcentagem em massa de Ca no mineral.

(b) Por que a solução desconhecida é aquecida à ebulição e a solução precipitante, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, é também aquecida antes da mistura lenta das duas soluções?

(c) Qual é o propósito de se lavar o precipitado com $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 % em massa?

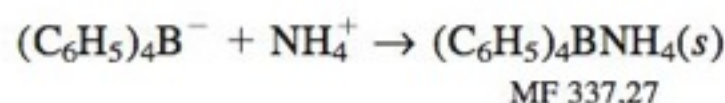
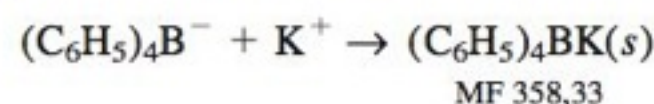
(d) Qual é propósito ao se testar o filtrado com solução de AgNO_3 ?

26-20 O problema do homem no tanque.¹¹ Há muito tempo, um trabalhador de uma fábrica de corantes caiu em um tanque contendo uma mistura concentrada e quente de ácidos sulfúrico e nítrico. Ele se dissolveu completamente! Como ninguém testemunhou o acidente, era necessário provar que ele havia caído dentro do tanque para que sua esposa recebesse o dinheiro do seguro. O homem pesava 70 kg, e um corpo humano contém cerca de 6,3 partes por mil (mg/g) de fósforo. O teor de fósforo foi analisado no ácido contido no tanque para verificar se seu valor correspondia ao da dissolução de um corpo humano.

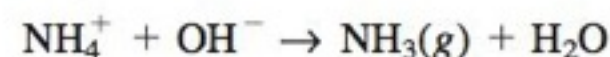
(a) O tanque continha $8,00 \times 10^3$ L de líquido, e foi analisada uma amostra de 100,0 mL. Se o homem tivesse caído no tanque, qual seria a quantidade esperada de fósforo presente em 100,0 mL?

(b) 100,0 mL de amostra foram tratados com um reagente de molibdato, que provocou a precipitação do fosfomolibdato de amônio, $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Essa substância foi seca a 110°C para retirar a água de hidratação e aquecida a 400°C até alcançar uma composição constante, correspondente à fórmula $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$, que pesou 0,371 8 g. Quando uma nova mistura dos mesmos ácidos (não os do tanque) foi tratada da mesma maneira, foram produzidos 0,033 1 g de $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ (MF 3 596,46). Essa determinação do branco dá a quantidade de fósforo nos reagentes de partida. O $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ que poderia ser proveniente do homem dissolvido é, portanto, $0,371\ 8 - 0,033\ 1 = 0,338\ 7$ g. Qual é a quantidade de fósforo presente em 100,0 mL da amostra? Essa quantidade é compatível com um homem dissolvido?

26-21. Uma amostra pesando 1,475 g e contendo NH_4Cl (MF 53,492), K_2CO_3 (MF 138,21) e compostos inertes foi dissolvida, produzindo 0,100 L de solução. Uma alíquota de 25,0 mL foi acidificada e tratada com excesso de tetrafenilborato de sódio, $\text{Na}^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, para precipitar completamente os íons K^+ e NH_4^+ :



O precipitado resultante pesou 0,617 g. Uma nova alíquota de 50,0 mL da solução original foi alcalinizada e aquecida para remover todo o NH_3 :

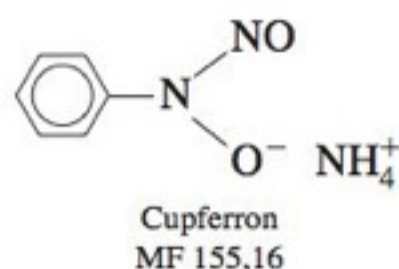
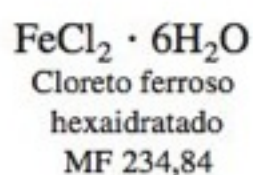
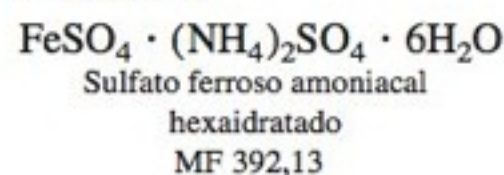


Em seguida, ela foi acidificada e tratada com tetrafenilborato de sódio, formando 0,554 g de precipitado. Determine a porcentagem em massa de NH_4Cl e de K_2CO_3 no sólido original.

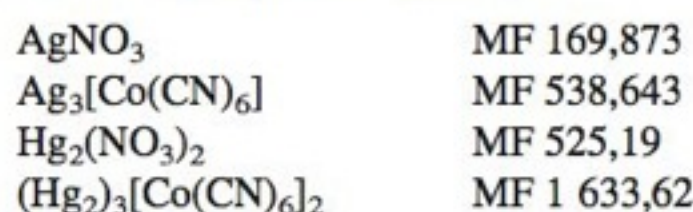
26-22. Uma mistura contendo apenas Al_2O_3 (MF 101,96) e Fe_2O_3 (MF 159,69) pesa 2,019 g. Quando aquecido em uma corrente de H_2 , o Al_2O_3 não se modifica, mas o Fe_2O_3 é convertido a Fe metálico e $\text{H}_2\text{O}(g)$. Se o resíduo pesa 1,774 g, qual é a porcentagem em massa de Fe_2O_3 na mistura original?

26-23. Uma mistura sólida pesando 0,548 5 g continha apenas sulfato ferroso amoniacal hexaidratado e cloreto ferroso hexai-

dratado. A amostra foi dissolvida em H_2SO_4 1 M, oxidada a Fe^{3+} com H_2O_2 e precipitada com cupferron. O complexo de cupferron férrico foi calcinado, formando 0,167 8 g de óxido férrico, Fe_2O_3 (MF 159,69). Calcule a porcentagem em massa de Cl na amostra original.



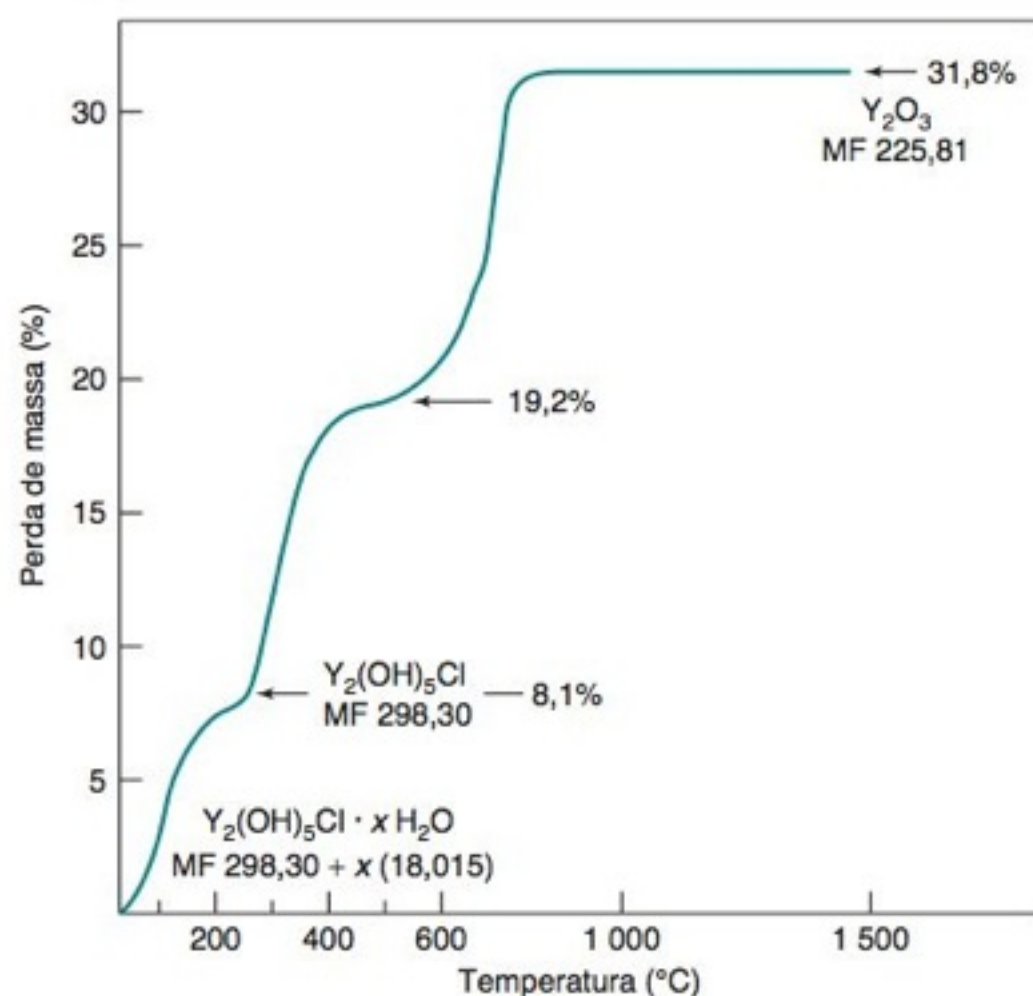
26-24. Propagação de erro. Uma mistura contendo apenas nitrato de prata e nitrato mercurioso foi dissolvida em água e tratada com excesso de hexacianocobaltato(III) de sódio, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, para precipitar os sais de prata e mercúrio:



(a) A amostra desconhecida pesou 0,432 1 g, e o produto pesou 0,451 5 g. Determine a porcentagem em massa de nitrato de prata na amostra desconhecida. *Cuidado:* Nesse tipo de cálculo, você deve manter todos os dígitos em sua calculadora, ou então podem ocorrer sérios erros de arredondamento. O arredondamento só deve ser feito ao fim do cálculo.

(b) Mesmo no caso de um analista habilidoso, não é provável que ele tenha menos de 0,3% de erro quando isola um precipitado. Suponha que haja um erro desprezível em todas as quantidades, exceto na massa do produto. Suponha também que a massa do produto tenha uma incerteza de 0,30%. Calcule a incerteza relativa na massa de AgNO_3 na amostra desconhecida.

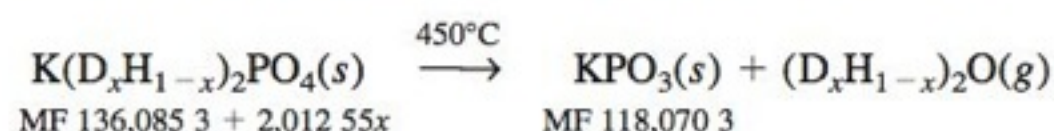
26-25. O gráfico termogravimétrico a seguir mostra a perda de massa do $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sob aquecimento. Na primeira etapa, a água de hidratação é perdida, dando ~8,1% de perda de massa. Após uma segunda etapa de decomposição, 19,2% da massa original é perdida. Finalmente, a composição se estabiliza em Y_2O_3 acima de 800°C.



(a) Determine o valor de x na fórmula $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Como a perda de massa de 8,1% não está definida precisamente na experiência, use a perda de massa total de 31,8% para o seu cálculo.

(b) Sugira uma fórmula para o material restante no patamar de 19,2%. Certifique-se de que a soma das cargas de todos os íons em sua fórmula seja igual à zero. O cátion é Y^{3+} .

26-26. Análise termogravimétrica e propagação de erro.¹² Cristais de di-hidrogenofosfato de potássio deuterado, $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$, são usados em óptica como uma válvula luminosa, como defletor de luz e como frequência dobrada em lasers. As propriedades ópticas são sensíveis à fração de deutério no material. Uma publicação afirma que o teor de deutério pode ser determinado medindo-se a massa perdida por desidratação do cristal após aquecimento lento até 450°C em um cadinho de Pt sob fluxo de N_2 .



(a) Seja α a massa de produto dividida pela massa de reagente:

$$\alpha = \frac{\text{massa de KPO}_3}{\text{massa de K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4}$$

Mostre que o coeficiente x na fórmula $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$ está relacionado com o valor de α pela equação

$$x = \frac{58,667 0}{\alpha} - 67,618 3$$

Qual seria o valor de α se o material de partida estivesse 100% deuterado?

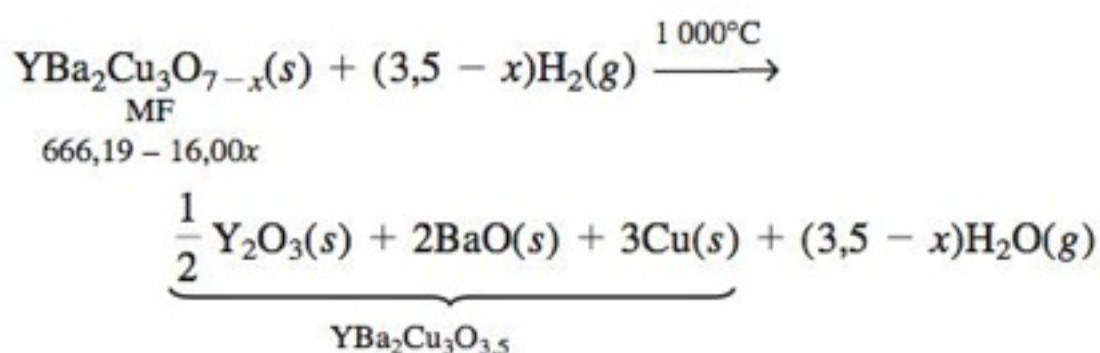
(b) Um cristal analisado três vezes deu um valor médio de $\alpha = 0,856 7$. Determine x no cristal.

(c) A partir da Equação C.1, no Apêndice C, mostre que a incerteza em x (e_x) está relacionada com a incerteza em α (e_α) pela equação

$$e_x = \frac{58,667 0 e_\alpha}{\alpha^2}$$

(d) A incerteza na razão estequiométrica deutério:hidrogênio é e_x . Os autores estimam que a incerteza deles em α é $e_\alpha = 0,000 1$. A partir de e_α , calcule e_x . Escreva a estequiometria na forma $x \pm e_x$. Se e_α fosse 0,001 (que é perfeitamente razoável), qual seria o valor de e_x ?

26-27. Quando o *supercondutor de alta temperatura* óxido de ítrio-bário-cobre (veja o início do Capítulo 15 e o Boxe 15-3) é aquecido em uma corrente de H_2 , o sólido restante, a 1 000°C, é uma mistura de Y_2O_3 , BaO e Cu . O material de partida tem a fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, na qual a estequiometria do oxigênio varia entre 7 e 6,5 ($x = 0$ a 0,5).



(a) **Análise termogravimétrica.** Quando 34,397 mg do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ foram submetidas a essa análise, 31,661 mg do sólido permaneceram após o aquecimento a 1 000°C. Determine o valor de x em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

(b) *Propagação de erro.* Suponha que a incerteza em cada massa em (a) seja $\pm 0,002$ mg. Determine a incerteza no valor de x .

26-28. A reprecipitação foi empregada para remover NO_3^- oculto no precipitado de BaSO_4 antes de uma análise isotópica de oxigênio para estudos geológicos.¹³ Aproximadamente 30 mg de cristais de BaSO_4 foram misturados com 15 mL de DTPA 0,05 M (Figura 11-4) em NaOH 1 M. Após a dissolução do sólido a 70°C, foi reprecipitado pela adição de HCl 10 M gota a gota até obter pH 3-4, e a mistura foi deixada em repouso por 1 h. A mistura foi centrifugada, a água-mãe foi removida, e o sólido foi ressuspensionado em água deionizada. A centrifugação e a lavagem foram repetidas uma segunda vez para reduzir a razão molar $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ de 0,28 no precipitado original para 0,001 no material purificado. Qual é a espécie predominante de sulfato e DTPA em pH 14 e pH 3? Explique por que BaSO_4 se dissolve em DTPA em NaOH 1 M e, então, reprecipita quando o pH é reduzido para 3-4.

Análise por Combustão

26-29. Qual é a diferença entre combustão e pirólise?

26-30. Qual é o objetivo do WO_3 e do Cu na Figura 26-6?

26-31. Por que se usa estanho para encapsular uma amostra para a análise por combustão?

26-32. Por que a amostra caiu dentro do forno preaquecido antes que a concentração de oxigênio atingisse o seu máximo na Figura 26-7?

26-33. Escreva uma equação balanceada para a combustão do ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, produzindo CO_2 e H_2O . Quantos miligramas de CO_2 e de H_2O serão produzidos pela combustão de 4,635 mg de ácido benzoico?

26-34. Escreva uma equação balanceada para a combustão do $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2\text{SBrCl}$ em uma análise elementar de C, H, N, S.

26-35. A análise por combustão de um composto, que sabidamente contém apenas C, H, N e O, demonstrou que ele continha os seguintes teores expressos em porcentagem ponderal: 46,21% de C, 9,02% de H, 13,74% de N e, por diferença, $100 - 46,21 - 9,02 - 13,74 = 31,03\%$ de O. Isso significa que 100 g de amostra desconhecida contém 46,21 g de C, 9,02 g de H etc. Determine as razões atômicas C:H:N:O e exprima-as como as menores razões inteiras.

26-36. Uma mistura pesando 7,290 mg continha somente ciclohexano, C_6H_{12} (MF 84,159), e oxirano, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (MF 44,053). Quando a mistura foi analisada pela análise por combustão, foram produzidos 21,999 mg de CO_2 (MF 44,010). Determine a porcentagem em massa de oxirano na mistura.

26-37. A análise por combustão de um composto orgânico forneceu a seguinte composição: $71,17 \pm 0,41\%$ em massa de C, $6,76 \pm 0,12\%$ em massa de H e $10,34 \pm 0,08\%$ em massa de N. Encontre os coeficientes estequiométricos h e n e as suas incertezas x e y na fórmula $\text{C}_8\text{H}_{h \pm x}\text{N}_{n \pm y}$.

26-38. Uma maneira de determinar enxofre é pela análise por combustão, que produz uma mistura de SO_2 e SO_3 , que pode ser passada através de H_2O_2 , de modo a converter ambos os óxidos em H_2SO_4 , titulado com uma base padronizada. Quando 6,123 mg de uma substância foram queimados, o H_2SO_4 precisou de 3,01 mL de NaOH 0,015 76 M para a sua titulação. Qual é a porcentagem em massa de enxofre na amostra?

26-39. Estatísticas de coprecipitação.¹⁴ No Experimento 1, 200,0 mL de solução, contendo 10,0 mg de SO_4^{2-} (proveniente do Na_2SO_4),

foram tratados com excesso de solução de BaCl_2 para precipitar BaSO_4 contendo algum Cl^- coprecipitado. Para determinar a quantidade de Cl^- coprecipitado presente, o precipitado foi dissolvido em 35 mL de H_2SO_4 a 98% em massa e fervido para liberar HCl, que foi removido pelo borbulhamento de N_2 gasoso no H_2SO_4 . O fluxo de HCl/N_2 passou em uma solução reagente que reagiu com o Cl^- , produzindo uma cor que foi medida. Dez ensaios repetidos deram valores de 7,8; 9,8; 7,8; 7,8; 7,8; 7,8; 13,7; 12,7; 13,7 e 12,7 μmol de Cl^- . O Experimento 2 foi idêntico ao primeiro, exceto que os 200,0 mL de solução também continham 6,0 g de Cl^- (proveniente do NaCl). Dez ensaios repetidos deram 7,8; 10,8; 8,8; 7,8; 6,9; 8,8; 15,7; 12,7; 13,7 e 14,7 μmol de Cl^- .

(a) Determine a média, o desvio-padrão e o intervalo de confiança de 95% para o Cl^- em cada experimento.

(b) Existe uma diferença significativa entre os dois experimentos? O que significa a sua resposta?

(c) Se não houvesse coprecipitado, qual seria a massa esperada de BaSO_4 (MF 233,39)?

(d) Se o coprecipitado é BaCl_2 (MF 208,23), qual é a massa média do precipitado ($\text{BaSO}_4 + \text{BaCl}_2$) no Experimento 1. Em que percentual a massa é maior do que em (c)?

Forma de uma Curva de Titulação

26-40. Descreva o comportamento químico que ocorre em cada uma das seguintes regiões da curva (a) na Figura 26-10: (i) antes do primeiro ponto de equivalência; (ii) no primeiro ponto de equivalência; (iii) entre o primeiro e o segundo ponto de equivalência; (iv) no segundo ponto de equivalência; e (v) após o segundo ponto de equivalência. Para cada região, exceto a (ii), escreva a equação que se pode usar para calcular a $[\text{Ag}^+]$.

26-41. Considere a titulação de 25,00 mL de uma solução de KI 0,082 30 M com uma solução de AgNO_3 0,051 10 M. Calcule o $p\text{Ag}^+$ nos seguintes volumes de AgNO_3 adicionados: (a) 39,00 mL; (b) V_e ; (c) 44,30 mL.

26-42. O texto na titulação da Figura 26-10 diz que a precipitação do I^- não é completa antes do início da precipitação do Cl^- na titulação. Calcule a concentração de Ag^+ no ponto de equivalência na titulação somente de I^- . Mostre que essa concentração de Ag^+ irá precipitar o Cl^- .

26-43. Um volume de 25,00 mL de uma solução de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,031 10 M foi titulado com uma solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,025 70 M para precipitação do oxalato de cálcio: $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(s)$. Calcule $p\text{Ca}^{2+}$ para os seguintes volumes de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: (a) 10,00; (b) V_e ; (c) 35,00 mL.

26-44. Nas titulações por precipitação de halogenetos por Ag^+ , o par iônico $\text{AgX}(aq)$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) está em equilíbrio com o precipitado. Use o Apêndice J para calcular as concentrações de $\text{AgCl}(aq)$, $\text{AgBr}(aq)$ e $\text{AgI}(aq)$ durante as precipitações.

Titulação de uma Mistura

26-45. Uma amostra de massa 0,238 6 g continha apenas NaCl e NaBr. Ela foi dissolvida em água e consumiu 48,40 mL de uma solução de AgNO_3 0,048 37 M para a titulação completa de ambos os íons halogeneto [produzindo $\text{AgCl}(s)$ e $\text{AgBr}(s)$]. Determine a porcentagem em massa de Br na amostra sólida original.

26-46. Um procedimento¹⁵ para determinar o teor de halogênio em compostos orgânicos faz uso da titulação argentométrica. Adiciona-se cuidadosamente a 50 mL de éter anidro uma amos-

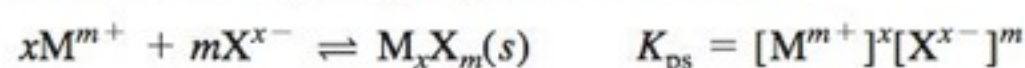
tra desconhecida, que foi pesada cuidadosamente (10-100 mg), mais 2 mL de uma dispersão de sódio e 1 mL de metanol. (A dispersão de sódio é uma suspensão em óleo de sódio metálico finamente dividido. Com metanol, a dispersão produz metóxido de sódio, $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$, que ataca o composto orgânico, liberando halogenetos.) O excesso de sódio é destruído pela adição lenta de 2-propanol, após o que são adicionados 100 mL de água. (O sódio não deve ser tratado diretamente com água, pois o H_2 produzido pode explodir na presença de O_2 : $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$.) Esse procedimento gera uma mistura de duas fases, com a camada etérea acima da camada aquosa, que contém os sais de halogeneto. A camada aquosa tem seu pH ajustado a 4 e é titulada com Ag^+ , usando os eletrodos mostrados na Figura 26-11. Qual é o volume necessário de uma solução de AgNO_3 0,025 70 M para se atingir cada ponto de equivalência quando são analisados 82,67 mg de 1-bromo-4-clorobutano ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; MF 171,46)?

Usando Planilhas Eletrônicas

26-47. Obtenha uma expressão análoga à Equação 26-18 para a titulação de M^+ (concentração = C_M^0 , volume = V_M^0) com X^- (concentração do titulante = C_X^0). Sua equação deverá permitir que você calcule o volume de titulante (V_X) como função de $[\text{X}^-]$.

26-48. Use a Equação 26-18 para reproduzir as curvas na Figura 26-9. Faça a representação gráfica dos seus resultados em um único gráfico.

26-49. Considere a precipitação de X^{x-} com M^{m+} :



Escreva as equações do balanço de massa para M e X e obtenha a equação

$$V_M = V_X^0 \left(\frac{x C_X^0 + m[\text{M}^{m+}] - x[\text{X}^{x-}]}{m C_M^0 - m[\text{M}^{m+}] + x[\text{X}^{x-}]} \right)$$

onde $[\text{X}^{x-}] = (K_{\text{ps}}/[\text{M}^{m+}]^x)^{1/m}$.

26-50. Use a equação do Problema 26-49 para calcular a curva de titulação para 10,0 mL de uma solução de CrO_4^{2-} 0,100 M titulada com uma solução de Ag^+ 0,100 M para produzir $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$.

Detecção do Ponto Final

26-51. Por que a carga na superfície do precipitado muda de sinal no ponto de equivalência?

26-52. Examine o procedimento na Tabela 26-5 para a titulação de Fajans do Zn^{2+} . Você espera que a carga no precipitado seja positiva ou negativa após o ponto de equivalência?

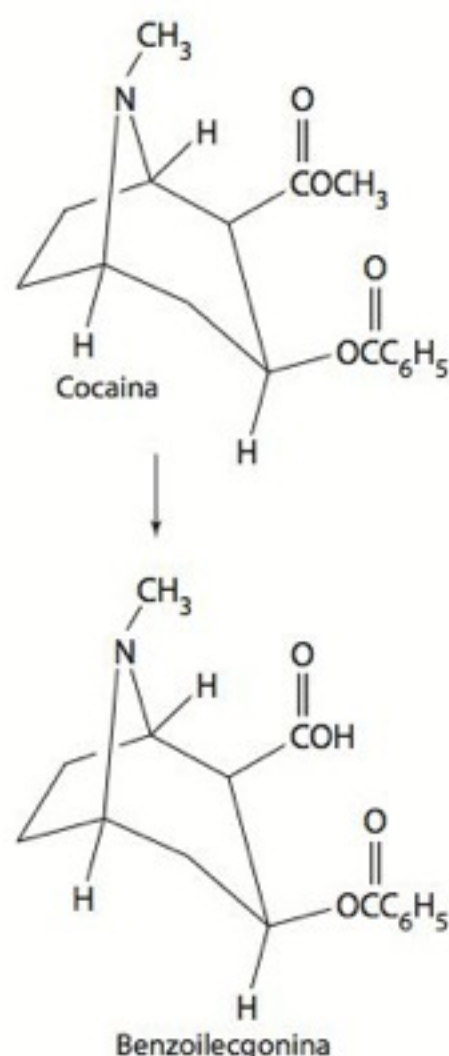
26-53. Descreva como se analisa uma solução de NaI usando a titulação de Volhard.

26-54. 30,00 mL de uma solução contendo uma quantidade desconhecida de I^- foram tratados com 50,00 mL de uma solução de AgNO_3 0,365 0 M. O $\text{AgI}(s)$ precipitado foi separado por filtração, e o filtrado (mais Fe^{3+}) foi titulado com uma solução de KSCN 0,287 0 M. Quando 37,60 mL foram adicionados, a solução tornou-se vermelha. Quantos miligramas de I^- estão presentes na solução original?

CONSUMO DE COCAÍNA? PERGUNTE AO RIO



Mapa da Itália mostrando onde foram feitas as amostragens no Rio Pó com a finalidade de determinar o metabólito da cocaína. [De E. Zuccato, C. Chiabrando, S. Castiglioni, D. Calamari, R. Bagnati, S. Schiarea e R. Fanelli, *Environ. Health* 2005, 4, 14. A notação se refere à revista *Environmental Health*, publicada em 2005, volume 4, página 14, disponível em <http://www.ehjournal.net/content/4/1/14>.]



Quão honestas você espera que as pessoas sejam quando indagadas sobre o consumo de drogas ilegais? Em 2001, na Itália, 1,1% das pessoas com idade entre 15 e 34 anos admitiram que usaram cocaína “pelo menos uma vez no mês anterior”. Ao estudarem a presença de drogas terapêuticas no esgoto, pesquisadores perceberam que dispunham de uma ferramenta para determinar o uso de drogas ilegais.

Após a ingestão, a cocaína é largamente convertida em benzoilecgonina antes de ser excretada na urina. Os cientistas coletaram amostras representativas de água do Rio Pó e de esgotos à entrada de estações de tratamento de quatro cidades italianas. Eles **pré-concentraram** quantidades diminutas de benzoilecgonina de grandes volumes de água por meio da extração em fase sólida, descrita no Capítulo 22. As substâncias químicas extraídas foram removidas da fase sólida por meio de uma pequena quantidade de solvente, separados por cromatografia líquida, e determinadas por espectrometria de massas. O consumo de cocaína foi estimado a partir da concentração de benzoilecgonina, da vazão do rio e do fato que 5,4 milhões de pessoas vivem acima do local de amostragem.

A benzoilecgonina no Rio Pó corresponde a 27 ± 5 doses de 100 mg diárias de cocaína por 1 000 pessoas na faixa etária 15-34 anos. Resultados semelhantes foram observados na água oriunda das quatro estações de tratamento. O consumo de cocaína é muito maior do que as pessoas admitem na pesquisa.

Heterogêneo: a composição no material varia de lugar para lugar

Homogêneo: a composição é a mesma em todas as regiões do material

Uma análise química não tem sentido a menos que a amostra utilizada seja significativa. Para determinar o teor de colesterol presente em um esqueleto de dinossauro, ou a quantidade de herbicida existente em um carregamento de laranjas, temos que usar uma estratégia adequada, de modo a selecionarmos uma *amostra representativa* a partir de um material *heterogêneo*. A Figura 27-1 mostra que a concentração de nitrato, no sedimento presente no fundo de um lago, diminui de duas ordens de grandeza nos primeiros 3 mm abaixo da superfície do sedimento. Se quisermos medir o teor de nitrato presente no sedimento, temos uma enorme diferença se retirarmos uma amostra para análise a

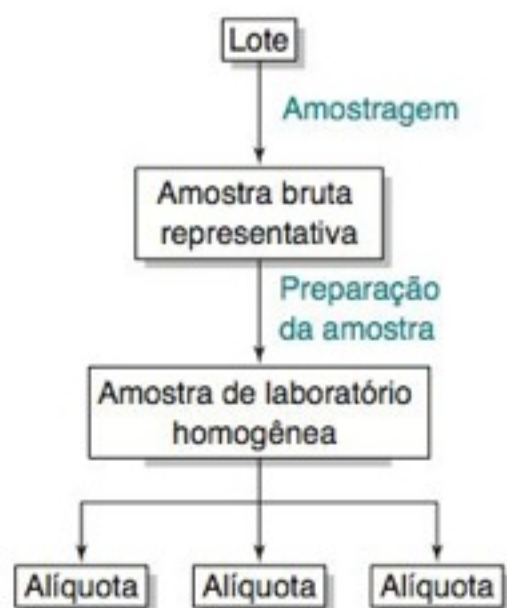


FIGURA 27-2 A amostragem é o processo de seleção de uma amostra bruta representativa a partir do lote. A preparação da amostra é o processo que converte uma amostra bruta em uma amostra de laboratório homogênea. A preparação da amostra também se refere às etapas que eliminam as espécies interferentes ou que permitam concentrar o analito.

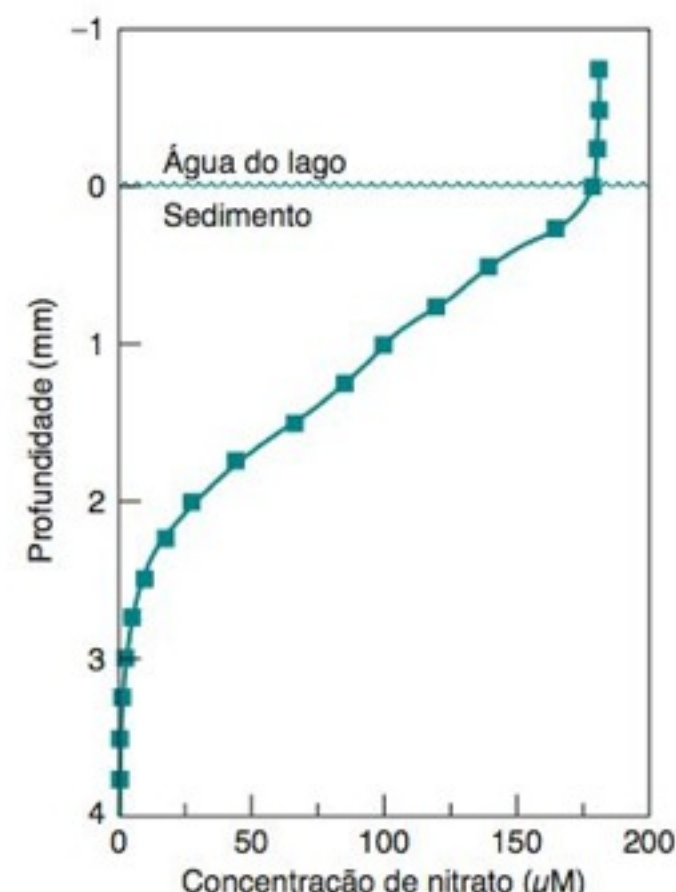
TABELA 27-1 Concentração de manganês no soro sanguíneo armazenado em recipientes de polietileno lavados e não lavados

Recipiente ^a	Mn (ng/mL)
Não lavado	0,85
Não lavado	0,55
Não lavado	0,20
Não lavado	0,67
Média	0,57 ± 0,27
Lavado	0,096
Lavado	0,018
Lavado	0,12
Lavado	0,10
Média	0,84 ± 0,045

a. Os recipientes lavados foram enxaguados duas vezes com água destilada proveniente de recipientes de quartzo, material que introduz menos contaminação na água que o vidro.

FONTE: J. Versieck, *Trends Anal. Chem.* 1983, 2, 110.

FIGURA 27-1 Perfil de concentração do íon nitrato em função da profundidade em um sedimento proveniente do lago de água doce Søbygård, na Dinamarca. Um perfil semelhante foi observado em sedimentos presentes em águas salinas. As medidas foram feitas com um biossensor contendo uma bactéria viva capaz de converter o NO_3^- em N_2O , cujo teor foi então determinado amperometricamente por redução em um catodo de prata. [De L. H. Larsen, T. Kjær, e N. P. Revsbech, "A Microscale NO_3^- Biosensor for Environmental Applications", *Anal. Chem.* 1997, 69, 3527.]



uma profundidade de 1 m ou se retirarmos a amostra a 2 mm da superfície. A amostragem é o processo usado para coleta de uma amostra representativa para análise.¹ As amostras reais também necessitam, normalmente, de algum grau de preparação da amostra para remover substâncias que interferem na análise do analito desejado e, possivelmente, para converter o analito em uma forma adequada para a análise.²

A terminologia de amostragem e preparação de amostra é mostrada na Figura 27-2. Um lote é o material total a partir do qual as amostras são obtidas (por exemplo, o esqueleto de dinossauro, a carga do caminhão de laranjas etc.). Uma amostra bruta (também chamada de amostra total) é retirada de um lote para ser analisada ou para ser arquivada (guardada para uma futura referência). A amostra bruta tem que ser representativa do lote e a sua escolha é crítica para que a análise seja válida. O Boxe 0-1 apresenta uma estratégia para a amostragem de um material heterogêneo.

A partir da amostra bruta representativa, obtém-se uma amostra de laboratório, homogênea e menor, tendo, obrigatoriamente, a mesma composição da amostra bruta. Por exemplo, podemos obter uma amostra de laboratório, moendo uma amostra bruta sólida inteira e misturando homogeneamente o pó fino obtido após a moagem. Guardamos então, em um frasco, o pó para os futuros testes. Pequenas porções da amostra de laboratório (denominadas alíquotas) são usadas para análises individuais. A preparação da amostra é a série de etapas necessárias para converter uma amostra bruta representativa em uma forma adequada para a análise química.

Além da escolha criteriosa de uma amostra, devemos ter cuidado com o seu armazenamento. A composição do material pode mudar com o tempo após a coleta, devido a alterações químicas, à reação com o ar, ou à interação da amostra com o seu recipiente. O vidro é um notório trocador de íons, que altera as concentrações de íons presentes a níveis de traço em uma solução. Por isso, frascos de coleta de plástico (especialmente Teflon) são frequentemente utilizados. Entretanto, mesmo esses materiais podem absorver analitos a níveis de traço. Por exemplo, uma solução de HgCl_2 0,2 μM, em frascos de polietileno, perde 40-95% da sua concentração em 4 h. Uma solução de Ag^+ 2 μM, em um frasco de Teflon, perde 2% de sua concentração em um dia e 28% em um mês.³

Os recipientes plásticos têm que ser lavados apropriadamente antes de sua utilização. A Tabela 27-1 mostra que o teor de manganês em amostras de soro sanguíneo aumenta 7 vezes antes da análise quando as amostras são armazenadas em recipientes de polietileno, que não foram devidamente lavadas. Em uma delicada análise de traços de chumbo em níveis de 1 pg/g na parte central de amostras de gelo polar, observa-se que os recipientes de polietileno contribuíam com um fluxo mensurável de 1 fg de chumbo por cm^2 por dia, mesmo após contato com ácido por 7 meses.⁴ Agulhas de aço funcionam como fonte de contaminação metálica e o seu uso deve ser evitado em análises bioquímicas.

Um estudo das concentrações de mercúrio no Lago Michigan encontrou níveis próximos a 1,6 pM ($1,6 \times 10^{-12}$ M), um valor que está duas ordens de grandeza abaixo das concentrações observadas em vários estudos anteriores.⁵ Nesses estudos prévios, os investigadores aparentemente contaminaram suas amostras inadvertidamente. Um estudo das técnicas de manuseio para a análise de chumbo em rios investigou as variações na coleta das amostras, dos recipientes onde as amostras eram guardadas, na proteção durante o transporte do campo até o laboratório, nas técnicas de filtração, nos conservantes químicos e nos processos de pré-concentração.⁶ Cada etapa individual, que se desviou da prática reconhecidamente correta, chegou a duplicar o valor da concentração aparente de chumbo na amostra de água. Salas

especialmente limpas, com fornecimento de ar filtrado, são essenciais nas análises a níveis de traços. Mesmo com as melhores precauções, a precisão de uma análise ao nível de traço torna-se pior à medida que diminui a concentração do analito (Boxe 5-2).

“A menos que a história completa de uma amostra, qualquer que ela seja, seja conhecida com certeza, o melhor é o analista não perder o seu tempo analisando-a.”⁷ O caderno de laboratório deve descrever detalhadamente como a amostra foi coletada e armazenada e, exatamente, como ela foi manuseada, bem como em que condições ela foi analisada.

27-1 Estatísticas de Amostragem⁸

Para erros aleatórios, a *variância* global, S_g^2 , é a soma da variância do procedimento analítico, S_{an}^2 , mais a variância de amostragem, S_{am}^2 :

Aditividade da variância:

$$s_g^2 = s_{an}^2 + s_{am}^2 \quad (27-1)$$

$$\text{variância} = (\text{desvio-padrão})^2$$

Se s_{an} for suficientemente menor do que s_{am} ou vice-versa, não há grande vantagem em reduzir o valor menor. Por exemplo, se s_{am} é igual a 10% e s_{an} a 5%, o desvio-padrão global é de 11% ($\sqrt{0,10^2 + 0,05^2} = 0,11$). Um procedimento analítico mais caro, e que consome mais tempo, reduz s_{an} a 1%, mas melhora s_g somente de 11 para 10% ($\sqrt{0,10^2 + 0,01^2} = 0,10$).

$$\text{Variância total} = \text{variância analítica} + \text{variância de amostragem}$$

A Origem da Variância de Amostragem

Para compreendermos a natureza da incerteza na seleção de uma amostra para análise, consideramos uma mistura aleatória de dois tipos de partículas sólidas. A teoria da probabilidade nos permite estabelecer qual é a probabilidade que uma amostra, coletada aleatoriamente, tenha a mesma composição que a amostra bruta. É surpreendente descobrirmos que são necessárias grandes quantidades de uma amostra para termos uma amostragem exata.⁹

Suponhamos que a mistura contenha n_A partículas do tipo A e n_B partículas do tipo B. As probabilidades de coletarmos A ou B a partir da mistura são

$$p = \text{probabilidade de coletar A} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (27-2)$$

$$q = \text{probabilidade de coletar B} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1 - p \quad (27-3)$$

Se n partículas são coletadas aleatoriamente, o número esperado de partículas do tipo A é np e o desvio-padrão de várias coletas é determinado a partir da distribuição binomial como sendo

Desvio-padrão na operação de amostragem:

$$s_n = \sqrt{npq} \quad (27-4)$$

EXEMPLO Estatísticas na Coleta de Partículas

Uma mistura contém 1% de partículas de KCl e 99% de partículas de KNO₃. Se 10⁴ partículas são coletadas, qual é o número esperado de partículas de KCl, e qual será o desvio-padrão se a experiência for repetida várias vezes?

Solução O número esperado é

$$\text{Número esperado de partículas de KCl} = np = (10^4)(0,01) = 100 \text{ partículas}$$

e o desvio-padrão será

$$\text{Desvio-padrão} = \sqrt{npq} = \sqrt{(10^4)(0,01)(0,99)} = 9,9$$

O *desvio-padrão* \sqrt{npq} se aplica a ambos os tipos de partículas. O desvio-padrão é 9,9% do número esperado de partículas de KCl, mas apenas 0,1% do número esperado de partículas de KNO₃ ($nq = 9\,900$). Se quisermos saber a quantidade de nitrato presente na mistura, a quantidade de amostra citada, provavelmente, é suficiente. Para o cloreto, 9,9% de incerteza não é um valor que possa ser aceitável.

Teste a Você Mesmo Se 10⁵ partículas são coletadas, qual é o desvio-padrão relativo de cada medida? (**Resposta:** 3% para o KCl e 0,03% para o KNO₃)

TABELA 27-2 Peneiras de teste-padrão

Número da peneira	Abertura da tela (mm)	Número da peneira	Abertura da tela (mm)
5	4,00	45	0,355
6	3,35	50	0,300
7	2,80	60	0,250
8	2,36	70	0,212
10	2,00	80	0,180
12	1,70	100	0,150
14	1,40	120	0,125
16	1,18	140	0,106
18	1,00	170	0,090
20	0,850	200	0,075
25	0,710	230	0,063
30	0,600	270	0,053
35	0,500	325	0,045
40	0,425	400	0,038

EXEMPLO: Partículas de tamanho 50/100 mesh passam por uma peneira de 50 mesh, mas são retidas por uma peneira de 100 mesh. Seu tamanho está na faixa entre 0,150 e 0,300 mm.

Opá! Estou surpreso por uma amostra de 11,0 g apresentar um desvio-padrão tão elevado.

Qual a quantidade de amostra que corresponde a 10^4 partículas? Suponha que as partículas sejam esféricas e tenham diâmetro de 1 mm. O volume de uma esfera de 1 mm de diâmetro é $\frac{4}{3}\pi(0,5 \text{ mm})^3 = 0,524 \text{ mL}$. A densidade do KCl é de 1,984 g/mL e a do KNO_3 é 2,109 g/mL, então a densidade média da mistura é $(0,01)(1,984) + (0,99)(2,109) = 2,108 \text{ g/mL}$. A massa da mistura contendo 10^4 partículas é $(10^4)(0,524 \times 10^{-3} \text{ mL})(2,108 \text{ g/mL}) = 11,0 \text{ g}$. Se coletarmos porções com 11,0 g para teste, a partir de uma amostra de laboratório maior, o desvio-padrão de amostragem esperado para o cloreto é de 9,9%. O desvio-padrão de amostragem para o nitrato será somente de 0,1%.

Como podemos preparar uma mistura de partículas com 1 mm de diâmetro? Poderíamos fazer uma mistura deste tipo moendo as partículas maiores e passando-as por uma peneira de 16 mesh, cujas aberturas na superfície da tela são quadrados com lados de 1,18 mm de comprimento (Tabela 27-2). As partículas que tivessem passado através da peneira de 16 mesh, seriam então passadas por uma outra peneira de 20 mesh, cujas aberturas são de 0,85 mm. O material que não passa através da peneira de 20 mesh, fica retido para a experiência. Este procedimento fornece partículas cujos diâmetros ficam na faixa de 0,85-1,18 mm. Referimo-nos à faixa de tamanho das partículas como sendo de 16/20 mesh.

Suponhamos que tenham sido utilizadas partículas bem mais finas, com 80/120 mesh (diâmetro médio = 152 μm , volume médio = 1,84 nL). Com isso, a massa contendo 10^4 partículas é reduzida de 11,0 para 0,038 g. Poderíamos, agora, analisar uma amostra maior para reduzir a incerteza de amostragem para o cloreto.

EXEMPLO Reduzindo a Incerteza da Amostra com uma Porção Teste Maior

Quanto gramas de uma amostra com 80/120 mesh são necessárias para reduzir a incerteza da amostragem de cloreto para 1%?

Solução Desejamos um desvio-padrão de 1% do número de partículas KCl (= 1% de np):

$$\sigma_n = \sqrt{npq} = (0,01)np$$

Usando $p = 0,01$ e $q = 0,99$ encontramos $n = 9,9 \times 10^5$ partículas. Com o volume de partícula igual a 1,84 nL e a massa específica média de 2,108 g/mL, a massa requerida para uma incerteza de amostragem de 1% em cloreto é

$$\text{Massa} = (9,9 \times 10^5 \text{ partículas}) \left(1,84 \times 10^{-6} \frac{\text{mL}}{\text{partícula}} \right) \left(2,108 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) = 3,84 \text{ g}$$

Mesmo com um diâmetro de partícula de 152 μm , temos que analisar 3,84 g para reduzir a incerteza de amostragem para 1%. Não existe um método analítico dispendioso com uma precisão de 0,1% porque a incerteza global será ainda 1% da amostragem.

Não há vantagem em reduzir a incerteza analítica se a incerteza de amostragem é elevada e vice-versa.

Teste a Você Mesmo Que massa de partículas de 170/200 mesh reduz a incerteza de amostragem em KCl para 1%? (**Resposta:** diâmetro da partícula = 0,082₅ mm, $9,9 \times 10^5$ partículas, 0,61 g)

A incerteza de amostragem é proveniente da natureza aleatória da coleta de partículas a partir de uma mistura. Se a mistura é um líquido e as partículas são moléculas, existem cerca de 10^{22} partículas/mL. Não será necessário muito volume da solução líquida homogênea para reduzirmos o erro de amostragem a um valor desprezível. No caso de sólidos, estes devem ser moídos a dimensões muito finas e temos que usar grandes quantidades de material para garantirmos uma pequena variância de amostragem. Um processo de moagem, invariavelmente, contamina a amostra com materiais provenientes do próprio moinho.

A Tabela 27-3 ilustra um outro problema com materiais heterogêneos. Um minério de níquel foi moído em partículas pequenas, que foram peneiradas e analisadas. Os pedaços do minério que apresentam pequenos teores de níquel são relativamente resistentes à fratura e, por isso, as partículas maiores não têm a mesma composição química que as partículas menores. É necessário moer cuidadosamente todo o minério, transformando-o em um pó muito fino, para termos alguma esperança em obtermos uma amostra representativa.

Escolhendo o Tamanho da Amostra

Um pó muito bem misturado, contendo KCl e KNO₃, é um exemplo de um material heterogêneo, onde a variação de composição de um lugar para outro é aleatória. *Qual a quantidade de uma mistura aleatória que deve ser analisada para reduzirmos a variância de amostragem de uma análise a um nível desejável?*

Para respondermos esta questão consideremos a Figura 27-3, que mostra os resultados de amostragem do radioisótopo ²⁴Na no fígado humano. O tecido foi “homogeneizado” em um misturador, mas não estava verdadeiramente homogêneo, pois era uma suspensão de partículas pequenas em água. O número médio de contagens radioativas por segundo por grama de amostra foi cerca de 237. Quando a massa de amostra em cada análise era em torno de 0,09 g, o desvio-padrão (mostrado pela barra de erros à esquerda no diagrama) era de ± 31 contagens por segundo por grama de mistura homogeneizada, o que corresponde a $\pm 13,1\%$ do valor médio (237). Quando o tamanho da amostra aumentou para cerca de 1,3 g, o desvio-padrão diminuiu para ± 13 contagens/s/g, ou seja, $\pm 5,5\%$ da média. Para um tamanho de amostra próximo a 5,8 g, o desvio-padrão diminuiu para $\pm 5,7$ contagens/s/g, ou seja, $\pm 2,4\%$ da média.

A Equação 27-4 nos mostra que quando n partículas são retiradas de uma mistura de dois tipos de partículas (como partículas do tecido do fígado e gotículas de água), o desvio-padrão da amostragem é de $\sigma_n = \sqrt{npq}$, onde p e q são as frações de cada tipo de partícula presente. O desvio-padrão relativo é $\sigma_n/n = \sqrt{npq}/n = \sqrt{pq}/n$. A variância relativa, $(\sigma_n/n)^2$, é portanto

$$\text{Variância relativa} = R^2 = \left(\frac{\sigma_n}{n}\right)^2 = \frac{pq}{n} \Rightarrow nR^2 = pq \quad (27-5)$$

Sabendo-se que a massa de amostra retirada, m , é proporcional ao número de partículas retiradas, podemos reescrever a Equação 27-5 na forma de

$$\text{Constante de amostragem:} \quad mR^2 = K_{\text{am}} \quad (27-6)$$

onde R é o desvio-padrão relativo (expresso em porcentagem), devido à amostragem, e K_{am} é chamada de *constante de amostragem*. K_{am} é a massa de amostra necessária para reduzir o desvio-padrão relativo de amostragem a 1%.

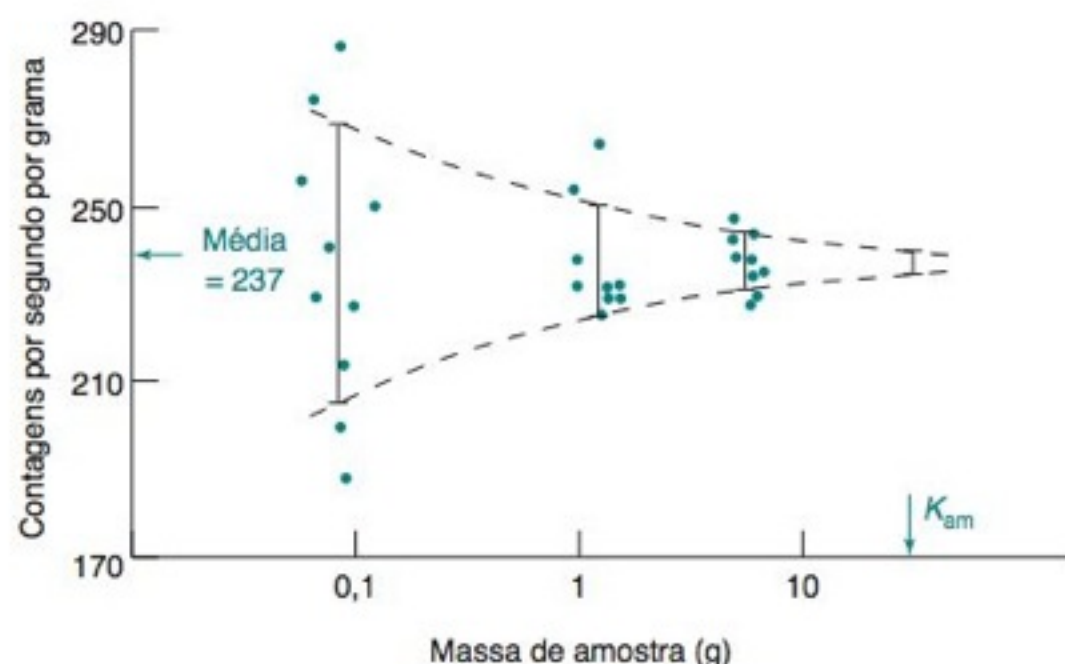


TABELA 27-3 Teor de níquel em minério triturado

Tamanho da partícula	Teor de níquel (% m/m)
<230	$13,52 \pm 0,69$
120/230	$13,20 \pm 0,74$
25/120	$13,22 \pm 0,49$
10/25	$10,54 \pm 0,84$
>10	$9,08 \pm 0,69$

NOTA: A incerteza é ± 1 desvio-padrão.

FONTE: J. G. Dunn, D. N. Phillips e W. van Bronswijk. “An Exercise to Illustrate the Importance of Sample Preparation in Analytical Chemistry”, *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 1188.

FIGURA 27-3 Diagrama de amostragem dos resultados experimentais para o ²⁴Na em fígado homogeneizado. Os pontos são dados experimentais, e a barra de erros propaga ± 1 desvio-padrão em torno da média. Observe que a escala na abscissa é logarítmica. [De B. Kratochvil e J. K. Taylor, “Sampling for Chemical Analysis”, *Anal. Chem.* **1981**, 53, 925A; National Bureau of Standards Internal Report 80-2164, 1980, p. 66.]

TABELA 27-4 Cálculo da constante de amostragem para a Figura 27-3

Massa da amostra m , (g)	Desvio-padrão relativo (%)	mR^2 (g)
0,09	13,1	15,4
1,3	5,5	39,3
5,8	2,4	33,4

Vejamos se a Equação 27-6 é capaz de explicar a Figura 27-3. A Tabela 27-4 mostra que mR^2 é praticamente constante para amostras grandes, mas a concordância é pior para a amostra menor. Atribuindo a pouca concordância em massas pequenas, à variação aleatória de amostragem, admitimos que $K_{am} \approx 36$ g na Equação 27-6. Esse valor é a média entre as amostras com 1,3 e 5,8 g na Tabela 27-4.

EXEMPLO Massa de Amostra Necessária para Produzir uma Dada Variância de Amostragem

Qual a massa na Figura 27-3 que dará um desvio-padrão de amostragem de $\pm 7\%$?

Solução Com a constante de amostragem $K_{am} \approx 36$ g, a resposta é

$$m = \frac{K_{am}}{R^2} = \frac{36 \text{ g}}{7^2} = 0,73 \text{ g}$$

Uma amostra com 0,7 g deve dar $\sim 7\%$ de desvio-padrão de amostragem. Este valor é estritamente um desvio-padrão de amostragem. A variância global será a soma das variâncias de amostragem e do procedimento analítico (Equação 27-1).

Teste a Você Mesmo. Qual tem que ser o aumento de massa para reduzir o desvio-padrão de amostragem de um fator de 2? (**Resposta:** a massa tem que ser 4 vezes maior)

A Figura 27-4 mostra um exemplo onde a Equação 27-6 é aproximadamente válida em seis ordens de grandeza de massa de amostra.

Escolhendo o Número de Análises Repetidas

Acabamos de ver que é esperado um desvio-padrão de amostragem de $\pm 7\%$ para uma única amostra de 0,7 g. *Quantas amostras de 0,7 g têm que ser analisadas para termos 95% de confiança de que a média esteja dentro de $\pm 4\%$?* 95% de confiança significa que existe somente 5% de chance de que a média verdadeira esteja mais do que $\pm 4\%$ afastada da média medida. A pergunta que acabamos de fazer refere-se somente à incerteza de amostragem e considera que a incerteza do procedimento analítico é desprezível.

O rearranjo da Equação 4-6 do teste t de Student nos permite responder à questão.

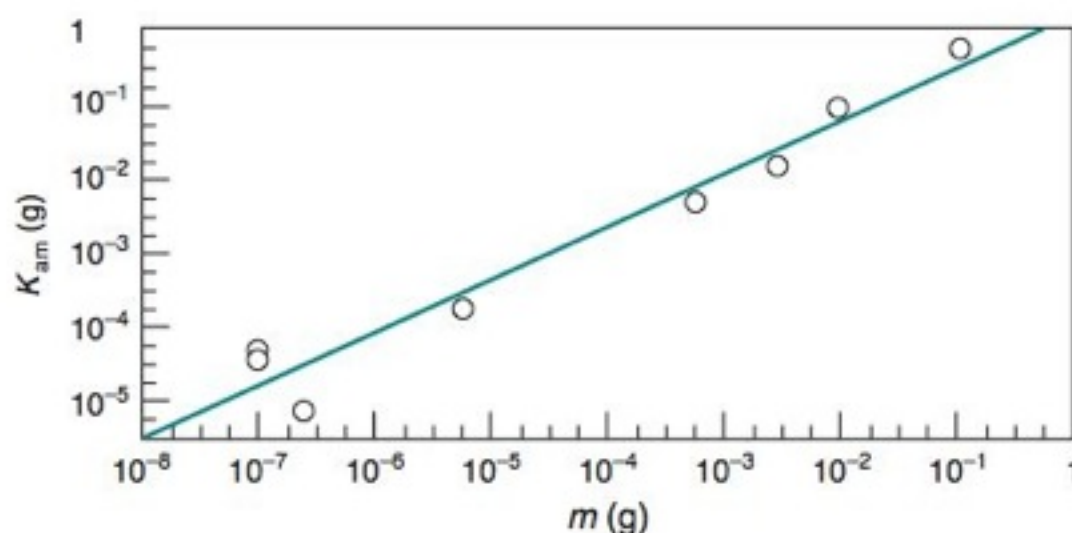
Número necessário de amostras repetidas:

$$\underbrace{\mu - \bar{x}}_e = \frac{ts_{am}}{\sqrt{n}} \Rightarrow n = \frac{t^2 s_{am}^2}{e^2} \quad (27-7)$$

onde μ é a média populacional verdadeira, \bar{x} é a média medida, n é o número de amostras necessárias, S_{am}^2 é a variância da operação de amostragem e e é o parâmetro que define a busca pela incerteza. Tanto s_{am} quanto e têm que ser expressos como incertezas absolutas, ou ambos têm que ser expressos como incertezas relativas. O teste t de Student é obtido a partir da Tabela 4-2 para 95% de confiança em $n - 1$ graus de liberdade. Como n ainda não é conhecido, o valor de t para $n = \infty$ pode ser usado para estimar n . Depois que um valor de n tenha sido calculado, o processo é repetido algumas vezes até que seja encontrado um valor constante para n .

A contribuição da amostragem para a incerteza global pode ser reduzida analisando-se mais amostras.

FIGURA 27-4 Dados para o Mn em algas em pó, mostrando que a constante de amostragem, K_{am} , na Equação 27-6, é aproximadamente proporcional à massa de amostra, m , ao longo de seis ordens de grandeza de massa. [Dados de M. Rossbach e E. Zeiller, "Assessment of Element-Specific Homogeneity in Reference Materials Using Microanalytical Techniques", *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 377, 334.]



EXEMPLO Amostragem de um Material Bruto Aleatório

Quantas amostras de 0,7 g devem ser analisadas para termos 95% de confiança de que a média esteja dentro de $\pm 4\%$?

Solução Uma amostra de 0,7 g dá $s_{\text{am}} = 7\%$, e desejamos que e seja igual a 4%. Expressaremos ambas as incertezas na forma relativa. Com o valor $t = 1,960$ (da Tabela 4-2 para 95% de confiança e ∞ graus de liberdade) como valor inicial, encontramos

$$n \approx \frac{(1,960)^2(0,07)^2}{(0,04)^2} = 11,8 \approx 12$$

Para $n = 12$, existem 11 graus de liberdade, de modo que na segunda tentativa com o teste t de Student usamos um valor (interpolado da Tabela 4-2) igual a 2,209. Um segundo ciclo de cálculos dá

$$n \approx \frac{(2,209)^2(0,07)^2}{(0,04)^2} = 14,9 \approx 15$$

Para $n = 15$, existem 14 graus de liberdade e $t = 2,150$, o que dá

$$n \approx \frac{(2,150)^2(0,07)^2}{(0,04)^2} = 14,2 \approx 14$$

Para $n = 14$, existem 13 graus de liberdade e $t = 2,170$, o que dá

$$n \approx \frac{(2,170)^2(0,07)^2}{(0,04)^2} = 14,4 \approx 14$$

Os cálculos alcançam um valor constante próximo de $n \approx 14$, portanto, precisamos de cerca de 14 amostras de 0,7 g para determinarmos o valor médio dentro de 4% com 95% de confiança.

Teste a Você Mesmo Quantas amostras de 2,8 g devem ser analisadas para termos 95% de confiança de que a média esteja dentro de $\pm 4\%$? (**Resposta:** 6)

Para os cálculos anteriores, precisávamos de um conhecimento prévio a respeito do desvio-padrão. Um estudo preliminar da amostra tem que ser feito antes que o resto da análise possa ser finalmente planejado. Se existem várias amostras semelhantes a serem analisadas, uma análise metódica de uma única amostra permite que sejam planejadas análises menos metódicas — porém adequadas — das amostras restantes.

27-2 Dissolvendo Amostras para Análise¹⁰

Uma vez que a *amostra bruta* tenha sido selecionada, uma *amostra de laboratório* tem que ser preparada para análise (Figura 27-2). Uma amostra bruta sólida deve ser maceada e misturada, de modo que a amostra de laboratório tenha a mesma composição da amostra bruta. Os sólidos são secos normalmente a 110°C, sob pressão atmosférica, para removermos a água adsorvida antes da análise. Amostras sensíveis à temperatura podem simplesmente ser armazenadas em um meio que as mantenha em um nível de umidade reprodutível e constante.

A amostra de laboratório geralmente é dissolvida antes de ser analisada. É importante dissolver a amostra inteira para estarmos seguros de que todos analitos de interesse sejam dissolvidos. Se a amostra não se dissolve em condições normais, podemos usar uma *digestão ácida* ou uma *fusão ácida*. A matéria orgânica pode ser destruída por *combustão* (também chamada *carbonização a seco*) ou por *carbonização úmida* (oxidação com reagentes líquidos), o que permite que os elementos inorgânicos fiquem em uma forma adequada para análise.

Trituração

Os sólidos podem ser moídos em um **almofariz (gral)** por meio de um **pistilo**, como vemos na Figura 27-5. O almofariz de aço (também chamado de almofariz de percussão ou almofariz de “diamante”) é uma ferramenta de aço endurecido dentro da qual se ajusta



FIGURA 27-5 Almofarizes e pistilos de aço, ágata e carbeto de boro. O almofariz é a base e o pistilo é a ferramenta de moagem. No caso do carbeto de boro, o almofariz é uma concha hemisférica encapsulada em um corpo de plástico ou de alumínio. O pistilo é constituído por uma ponteira de carbeto de boro, presa a um cabo de plástico. [Cortesia de Thomas Scientific, Swedesboro, NJ, e Spex Industries, Edison, NJ.]

o pistilo. Materiais como minérios e minerais podem ser moídos golpeando-se cuidadosamente o pistilo com um martelo. O almofariz de *ágata* (ou outros semelhantes, feitos de porcelana, mulita ou alumina) é projetado para moer partículas pequenas, transformando-as em um pó bem fino. Almofarizes mais baratos tendem a ser mais porosos e arranham com mais facilidade, o que ocasiona uma contaminação da amostra com o material do almofariz, ou com materiais de amostras moídas anteriormente. Um almofariz de cerâmica pode ser limpo esfregando-se a sua superfície com um tecido úmido e lavando-a com água destilada. Resíduos difíceis de serem retirados podem ser removidos pela moagem com HCl 4 M, feita diretamente no almofariz, ou pela moagem de um abrasivo doméstico para limpeza (por exemplo, o Ajax), seguido por uma lavagem com HCl e água. Um almofariz de pistilo de *carbeto de boro* é cinco vezes mais duro do que o de ágata e menos propenso à contaminações por amostras.

Um **moinho de bolas** é um dispositivo de moagem onde bolas de aço ou cerâmica rodam dentro de um cilindro para moer a amostra em um pó muito fino. A Figura 27-6 mostra um moinho de bolas Wig-L-Bug®, que pulveriza uma amostra pela agitação em um vial com uma bola que se move de um lado para o outro. Para materiais macios, são apropriados vials e bolas de plástico. Para materiais mais duros, são usados aço, ágata e carbeto de tungstênio. Um moinho de bolas de laboratório gira no interior de um recipiente a 825 rotações por minuto, para pulverizar até 100 g de material (Figura 27-6).



FIGURA 27-6 Moinho de laboratório, onde um disco e um anel giram em alta velocidade dentro de um recipiente. Este moinho é capaz de moer até 100 mL de amostra, obtendo-se um pó fino. [Cortesia de Spex Industries, Edison, NJ.]

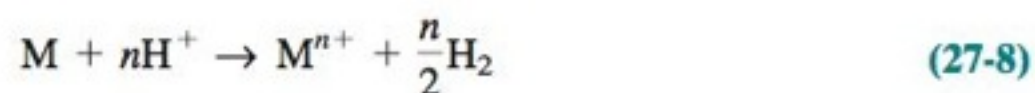
TABELA 27-5 Ácidos para a dissolução de amostras

Ácido	Composição típica (% em massa e massa específica)	Comentários
HCl	37% 1,19 g/mL	Ácido não oxidante útil para vários metais, óxidos, sulfetos, carbonatos e fosfatos. A solução de ponto de ebulição constante a 109°C contém 20% de HCl. As, Sb, Ge e Pb formam cloretos voláteis que podem se perder em recipientes abertos.
HBr	48–65%	Semelhante ao HCl nas propriedades de solvente. A solução de ponto de ebulição constante a 124°C contém 48% de HBr.
H ₂ SO ₄	95–98% 1,84 g/mL	Bom solvente em seu ponto de ebulição de 338°C. Ataca metais. Desidrata e oxida compostos orgânicos.
H ₃ PO ₄	85% 1,70 g/mL	O ácido quente dissolve óxidos refratários insolúveis em outros ácidos. Torna-se anidro acima de 150°C. Desidrata-se acima de 200°C, formando o ácido pirofosfórico (H ₂ PO ₃ —O—PO ₃ H ₂). Acima de 300°C ocorre outra desidratação, formando o ácido metafosfórico ([HPO ₃] _n).
HF	50% 1,16 g/mL	Usado principalmente para dissolver silicatos, formando o SiF ₄ , que é volátil. Esse produto e o excesso de HF são removidos pela adição de H ₂ SO ₄ ou de HClO ₄ , conjuntamente com aquecimento. A solução de ponto de ebulição constante a 112°C contém 38% de HF. Usado em recipientes de Teflon, prata ou platina. Extremamente nocivo quando em contato com a pele ou por inalação. Fluoretos de As, B, Ge, Se, Ta, Nb, Ti e Te são voláteis. LaF ₃ , CaF ₂ e YF ₃ precipitam. O F ⁻ é retirado pela adição de H ₃ BO ₃ e levado à secura em presença de H ₂ SO ₄ .
HClO ₄	60–72% 1,54–1,67 g/mL	O ácido frio e diluído não é oxidante, mas quente e concentrado é um oxidante explosivo, extremamente poderoso. É especialmente útil para matéria orgânica, que já tenha sido parcialmente oxidada pelo HNO ₃ a quente. A solução de ponto de ebulição constante a 203°C contém 72% de HClO ₄ . Antes de usarmos o HClO₄, devemos evaporar a amostra várias vezes com HNO₃ quente, bem próximo à secura, para destruímos o máximo possível de material orgânico presente.

São usados recipientes de carbeto de tungstênio e de zircônia no caso de amostras que sejam muito duras.

Dissolução de Materiais Inorgânicos com Ácidos

A Tabela 27-5 lista os principais ácidos usados na dissolução de materiais inorgânicos. Os ácidos não oxidantes, HCl, HBr, HF, H₃PO₄, H₂SO₄ diluído e HClO₄ diluído, dissolvem metais por meio da reação redox



Os metais com potenciais de redução negativos também se dissolvem, embora alguns, como o Al, formem um revestimento protetor de óxido que inibe a dissolução. Espécies voláteis formadas pela protonação de ânions, como o carbonato (CO₃²⁻ → H₂CO₃ → CO₂), o sulfeto (S²⁻ → H₂S), o fosfeto (P³⁻ → PH₃), o fluoreto (F⁻ → HF) e o borato (BO₃³⁻ → H₃BO₃) se volatilizam, podendo ser perdidos quando temos soluções ácidas quentes em frascos abertos. Halogenetos metálicos voláteis, como o SnCl₄ e o HgCl₂, e alguns óxidos moleculares, como o OsO₄ e o RuO₄, também podem ser perdidos. O ácido fluorídrico quente é especialmente útil na dissolução de silicatos. Podem ser usados recipientes de vidro ou de platina para HCl, HBr, H₂SO₄, H₃PO₄ e HClO₄. O HF deve ser usado em recipientes de Teflon, polietileno, prata ou platina. Temos que usar ácidos da melhor qualidade possível para minimizarmos contaminações provenientes de reagentes concentrados.

As substâncias que não se dissolvem em ácidos não oxidantes podem ser dissolvidas em ácidos oxidantes como o HNO₃, o H₂SO₄ concentrado a quente ou o HClO₄ concentrado a quente. O ácido nítrico ataca a maioria dos metais, mas não ataca a prata e a Pt, que se dissolvem em uma mistura 3:1 (volume/volume) de HCl:HNO₃, conhecida como **água-régia**. Oxidantes fortes, como, por exemplo, o Cl₂ ou o HClO₄ em HCl, dissolvem materiais de

O HF causa uma queimadura excruciante. A exposição à apenas 2% do corpo ao HF concentrado (48% em massa) pode matar. Lave bem a área afetada por 5 min e então envolva-a com gel de gluconato de cálcio a 2,5 % (mantido em laboratório para esses fins). Em seguida procure auxílio médico. Na ausência de gluconato, utilize qualquer sal de cálcio disponível. Os danos devido ao HF podem perdurar até alguns dias após a exposição.

FIGURA 27-7 Bomba, revestida com Teflon, para digestão por micro-ondas. O recipiente exterior resiste até 150°C, mas raramente atinge 50°C. [Cortesia de Parr Instrument Co., Moline, IL.]

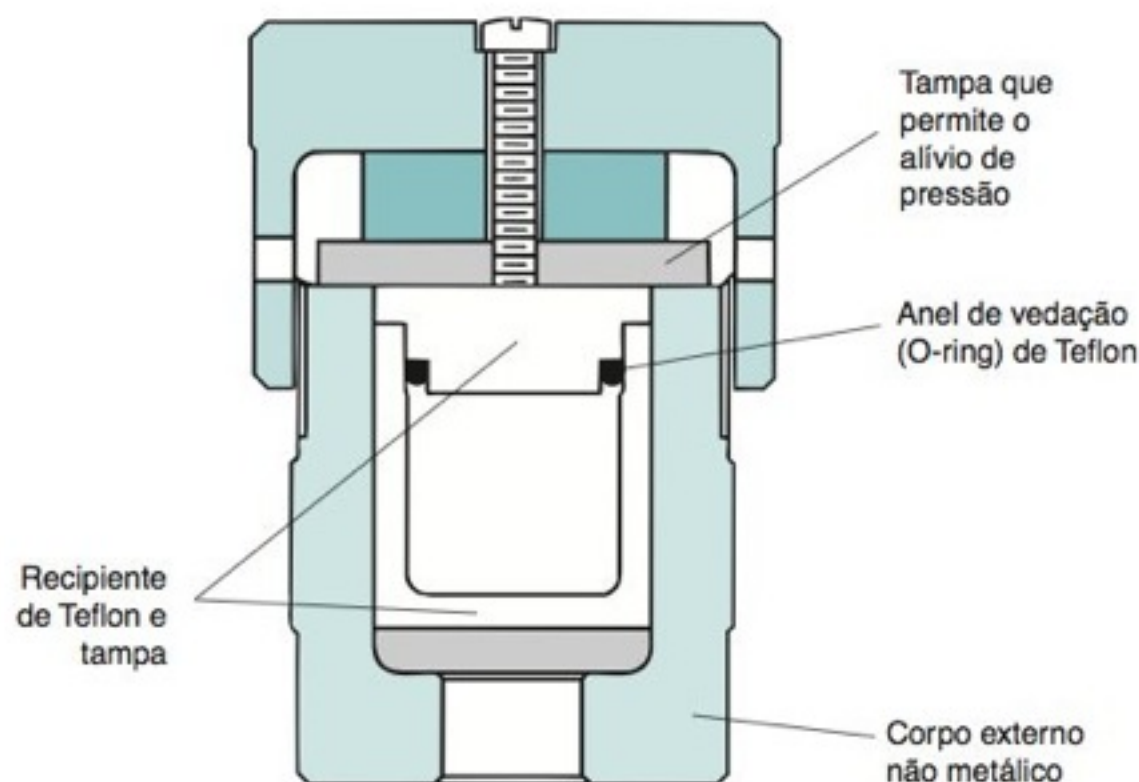


FIGURA 27-8 Aparelho automático que funde três amostras ao mesmo tempo em combustores de propano. Os cadinhos de PT/Au giram a medida que eles são inclinados. [Cortesia de Claisse, Quebec.]

difícil dissolução, como o Ir em temperaturas elevadas. Uma mistura de HF e HNO₃ ataca carbetos, nitretos e boretos refratários de Ti, Zr, Ta e W. Uma solução de alto poder oxidante, conhecida como “solução piranha”, é uma mistura 1:1 (v/v) de H₂O₂ a 30% em massa e H₂SO₄ a 98% em massa. O HClO₄ concentrado a quente (descrito mais adiante para o caso de substâncias orgânicas) é um oxidante poderoso e **PERIGOSO**, cujo poder oxidante aumenta pela adição de H₂SO₄ concentrado e catalisadores como o V₂O₅ ou o CrO₃.

O processo de digestão de amostras pode ser feito de maneira conveniente em uma **bomba** de Teflon (um vaso fechado) aquecida em um forno de micro-ondas.¹¹ O vaso, na Figura 27-7, tem um volume de 23 mL e consegue digerir até 1 g de material inorgânico (ou 0,1 g de material orgânico, que libera uma grande quantidade de CO₂(g)), em até 15 mL de ácido concentrado. Um forno de micro-ondas aquece o conteúdo do vaso até 200°C em um minuto. Para evitar explosões, a tampa libera o gás presente dentro do vaso, se a pressão interna exceder 8 MPa (80 bar). A bomba não pode ser feita de metal, material que absorve as micro-ondas. Uma vantagem da bomba é que ela é resfriada antes de ser aberta, evitando-se assim a perda de produtos voláteis.

Um exemplo de amostra complexa que pode ser digerida por aquecimento em micro-ondas é uma mistura de rejeitos de material eletrônico. Componentes como placas de circuitos são cortados em pequenos pedaços. Então, 0,1 g é atacada com uma mistura de 6 mL de HNO₃ 70% em massa; 2 mL de H₂O₂ 30% em massa e 1 mL de HF 49% em massa. O plástico bruto pode ser atacado com 9 mL HNO₃ 70% em massa. A potência pode ser elevada de 0 a 600 W durante 5 min, mantida assim por 15 min, elevada até 1400 W durante 5 min e mantida assim por 20 min.

Dissolvendo Materiais Inorgânicos por Fusão

Substâncias que não se dissolvem em ácidos geralmente podem ser dissolvidas em um **fundente** inorgânico, suficientemente quente para estar fundido (Tabela 27-6). A amostra desconhecida, finamente moída, é misturada com uma massa de fundente sólido, que corresponde de 2 a 20 vezes a massa da amostra. A **fusão** (derretimento do material) é feita em um cadinho de ouro-platina entre 300°C e 1200°C, em um forno ou por meio de um combustor. O aparelho na Figura 27-8, funde ao mesmo tempo três amostras em combustores de propano com agitação mecânica dos cadinhos. Quando as amostras ficam homogêneas, o fundente derretido é vertido em béqueres contendo HNO₃ a 10% em massa, de modo a dissolver o produto.

A maioria das fusões, para fins analíticos, pode ser feita em tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇, p.f. 930°C), ou em metaborato de lítio (LiBO₂, p.f. 845°C), ou mesmo em uma mistura desses dois sais. Podemos adicionar um agente antiuementante, como o KI, para evitarmos que o fundente fique aderente ao cadinho. Por exemplo, 0,2 g de cimento podem ser fundidos com 2 g de Li₂B₄O₇ e 30 mg de KI.

Uma desvantagem de um fundente é que impurezas são introduzidas no meio reacional pela grande quantidade de reagente sólido. Se parte da amostra desconhecida pode ser dissolvida em ácido antes da fusão, devemos dissolvê-la. A seguir, apenas o componente insolúvel é dissolvido pelo fundente. Misturamos os produtos provenientes da dissolução e da fusão, de modo a obter a amostra que será submetida à análise.

Os fundentes alcalinos na Tabela 27-6 (LiBO₂, Na₂CO₃, NaOH, KOH e Na₂O₂) são mais usados para dissolver óxidos ácidos de Si e P. Os fundentes ácidos (Li₂B₄O₇, Na₂B₄O₇, K₂S₂O₇ e B₂O₃) são mais adequados para óxidos básicos (incluindo cimentos e minérios)

A fusão é o último recurso uma vez que o fundente pode introduzir impurezas no meio reacional.

TABELA 27-6 Fundentes para a dissolução de amostras

Fundente	Cadinho	Aplicações
Na_2CO_3	Pt	Para a dissolução de silicatos (argilas, rochas, minerais, vidros), óxidos refratários, fosfatos insolúveis e sulfatos.
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ou LiBO_2 ou $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Pt, grafita Liga de Au-Pt Liga de Au-Rh-Pt	São usados boratos, misturados ou individualmente, para a dissolução de aluminossilicatos, carbonatos e amostras com altos teores de óxidos básicos. O $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ é conhecido como tetraborato e o BO_2^- como metaborato.
NaOH ou KOH	Au, Ag	Dissolve silicatos e SiC. Ocorre a formação de espuma quando a H_2O é eliminada do fundente. Por isso, é melhor fundir primeiramente o fundente e, então, adicionar a amostra. A qualidade analítica desse processo de fusão é limitada pelas impurezas presentes no NaOH e no KOH .
Na_2O_2	Zr, Ni	Base forte e oxidante enérgico, um bom reagente no caso de silicatos que não se dissolvem em Na_2CO_3 . Útil para ligas de ferro e cromo. Como ataca lentamente os cadinhos, o interior de um cadinho de Ni é revestido com Na_2CO_3 fundido, resfriado e então adiciona-se Na_2O_2 . Os peróxidos fundem em temperaturas menores que os carbonatos, o que protege o cadinho da massa fundida.
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Porcelana SiO_2 , Au, Pt	O pirossulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) é preparado pelo aquecimento de KHSO_4 até que toda a água se perca e o material pare de espumar. Alternativamente, o persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) decompõe-se pelo aquecimento, formando $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. É um bom reagente para óxidos refratários, mas não para silicatos.
B_2O_3	Pt	Útil no caso de óxidos e silicatos. A principal vantagem é que o fundente pode ser completamente eliminado como borato de metila ($[\text{CH}_3\text{O}]_3\text{B}$), volátil, após vários tratamentos com HCl dissolvido em metanol.
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 +$ Li_2SO_4 (2:1 m/m)	Pt	Trata-se de uma mistura muito eficiente para a dissolução, em 10 a 20 minutos a 1000°C , de silicatos refratários e óxidos. Um grama de fundente dissolve 0,1 g de amostra. O material fundido, após solidificação, é facilmente dissolvido em 20 mL de HCl 1,2 M a quente.

de metais alcalinos, alcalino-terrosos, lantanídeos e Al. O KHF_2 é muito útil para óxidos de lantanídeos. Os sulfetos e alguns óxidos, algumas ligas de ferro e platina e alguns silicatos necessitam de um fundente oxidante para a sua dissolução. Neste caso, podemos usar Na_2O_2 puro, ou oxidantes como o KNO_3 , KClO_3 , ou podemos adicionar Na_2O_2 ao Na_2CO_3 . Após a fusão, o óxido bórico pode ser convertido em $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, sendo evaporado de maneira completa. A massa fundida resfriada e solidificada é tratada com 100 mL de metanol saturado com HCl gasoso e, então, suavemente aquecido. O processo é repetido várias vezes, se necessário, para remoção de todo boro presente.

Cadinhos de platina são caros e devem ser aquecidos ao ar, em uma atmosfera não redutora. A platina quente deve ser manuseada somente com pinças de platina. Você pode soldar uma lâmina de platina na ponta de uma pinça comum para manusear o cadinho de platina. O cadinho quente só poderá ser colocado sobre uma superfície limpa e inerte ou sobre um triângulo de Pt/Ir. O carbono fuliginoso pode fragilizar a platina. Outros elementos, tais como Sb, As, Pb, P, Se, Te e Zn também podem fragilizar a platina. Ouro e prata fundidos e a maioria dos metais reativos dissolvem a platina. Óxidos de ferro e chumbo atacam a platina acima de 1.000°C , assim como silicatos em condições redutoras.

Decomposição de Substâncias Orgânicas

A digestão de material orgânico se divide em **carbonização seca**, quando o processo não envolve líquido, ou **carbonização úmida**, quando é usado líquido. Ocasionalmente, a fusão com Na_2O_2 (chamada oxidação de Parr) ou com metais alcalinos, pode ser feita em uma bomba fechada. Na Seção 27-4 discutimos as *análises por combustão*, em que se determinam os teores de C, H, N, S e halogênios.

Uma forma de *carbonização seca* é a combustão induzida por micro-ondas como, por exemplo, na análise de halogênios em carvão.¹³ Pastilhas de carvão, pesando de 50 a 500 mg, são envolvidas em um papel de filtro de baixo teor de cinzas e colocadas em um vaso

de quartzo, sobre um suporte de quartzo, contendo, no fundo, 6 mL de uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mM. Após o papel de filtro ter sido umedecido com 50 mL de solução de NH_4NO_3 6 M (um oxidante), o vaso é fechado e pressurizado com 20 bar de O_2 . A aplicação de uma potência de micro-ondas de 1400 W inicia a combustão na qual o carvão atinge a temperatura de 1400°C. Os haletos liberados na combustão são dissolvidos na solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e determinados por cromatografia de íons.

Processos interessantes de *carbonização úmida* envolvem a digestão por micro-ondas com ácido, em uma bomba de Teflon (Figura 27-7). Por exemplo, 0,25 g de um tecido animal pode ser digerido, para a análise de metais, colocando-se a amostra em um recipiente de Teflon de 60 mL, contendo 1,5 mL de HNO_3 de alta pureza, a 70%, mais 1,5 mL de H_2SO_4 de alta pureza, a 96%. A mistura é aquecida em um forno de micro-ondas, para uso doméstico, a 700 W, por 1 minuto.¹⁴ Uma bomba de Teflon, equipada com sensores de temperatura e de pressão, permite um controle seguro e programável das condições de digestão. Outro processo de carbonização úmida importante, é a *digestão de Kjeldahl* com H_2SO_4 para a análise de nitrogênio (Seção 10-8).

No *método de Carius*, a digestão é feita com HNO_3 fumegante (que contém NO_2 dissolvido em excesso) em um tubo de vidro fechado, com paredes reforçadas, a 200°C-300°C. Por segurança, o tubo de vidro de Carius deve estar dentro de um recipiente de aço pressurizado com aproximadamente a mesma pressão prevista para dentro do tubo de vidro.¹⁵ Para análise a nível de traços, a amostra deve ser colocada dentro de um tubo de sílica fundida, que, por sua vez, é colocado dentro do tubo de vidro. A sílica contamina a amostra com metais de 1-10% menos que o vidro.¹⁶

A Figura 27-9 mostra uma aparelhagem de micro-ondas para carbonização úmida. Ácido sulfúrico, ou uma mistura de H_2SO_4 e HNO_3 (~15 mL de ácido por grama de amostra desconhecida), é adicionado a uma substância orgânica em um tubo de digestão de vidro fechado com uma tampa de refluxo. Na primeira etapa, a amostra é *carbonizada* por 10-20 minutos em refluxo suave, até que todas as partículas tenham se dissolvido e a solução tenha uma aparência negra uniforme. O aparelho é desligado e a amostra é resfriada por 1 - 2 minutos. A seguir, é feita a *oxidação*, pela adição de H_2O_2 , ou de HNO_3 , através da tampa de refluxo, até que desapareça a cor ou então que a solução fique apenas levemente colorida. Se a solução não estiver homogênea, o aparelho é ligado e a amostra é aquecida para solubilizar todos os sólidos. Podem ser necessários ciclos repetidos de oxidação e solubilização. Uma vez que as condições, para um determinado tipo de material, já estejam estabelecidas, o processo pode ser automatizado, com os níveis de potência elétrica e libe-

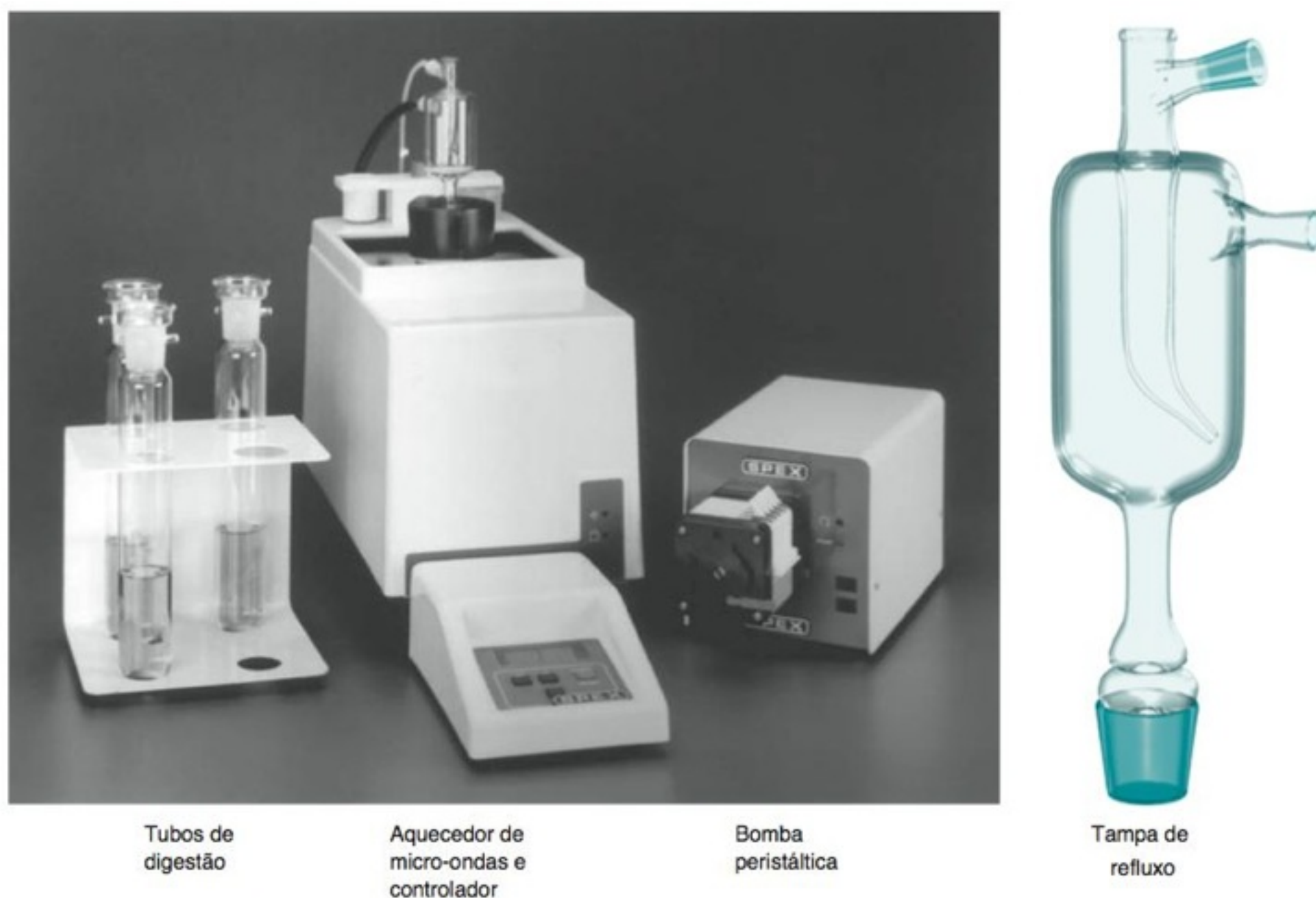


FIGURA 27-9 Aparelhagem de micro-ondas para a digestão de materiais orgânicos por carbonização úmida. [Cortesia de Spex Industries, Edison, NJ]

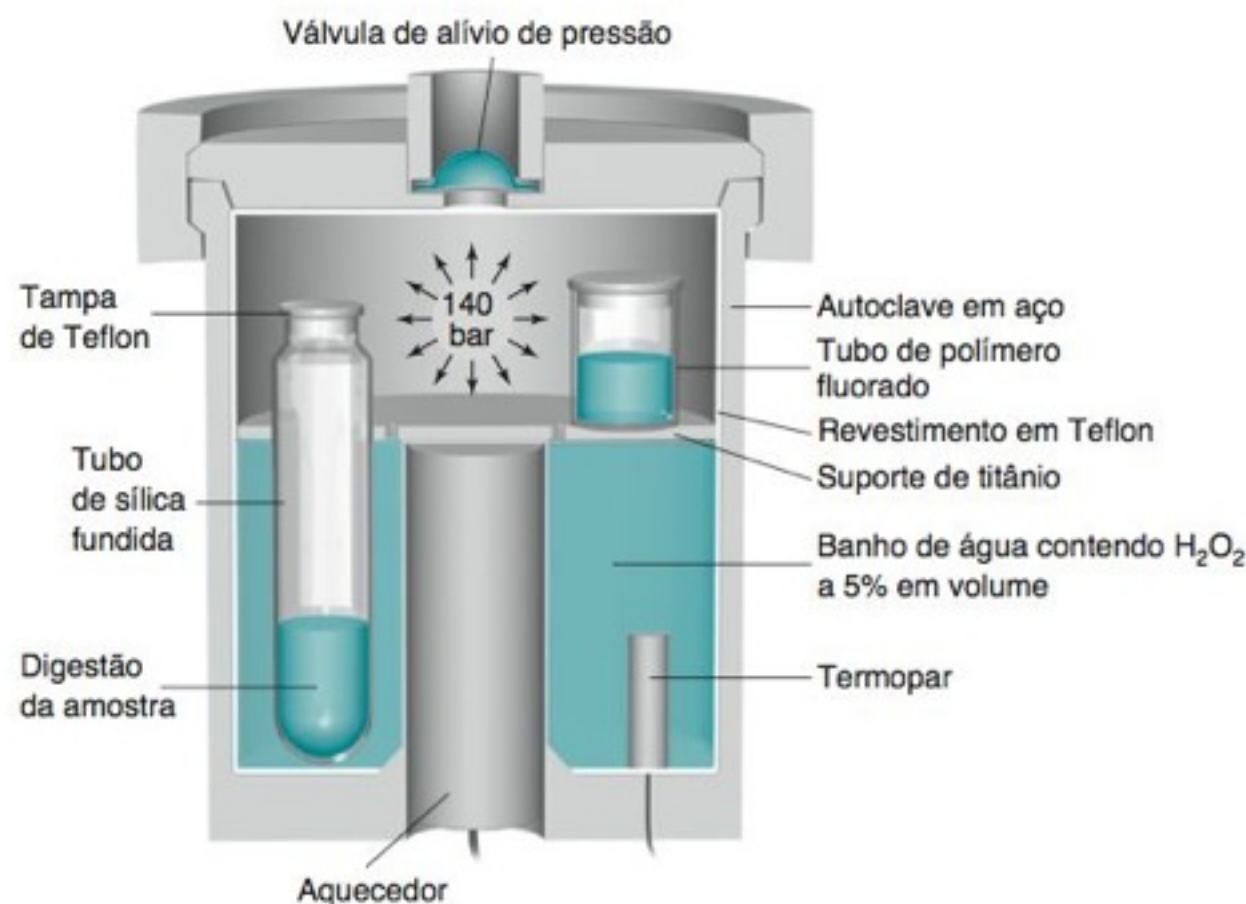


FIGURA 27-10 Autoclave de alta pressão, permitindo digestão até 270°C sem H_2SO_4 em recipientes abertos no interior do autoclave. [Adaptado de B. Maichin, M. Zischka e G. Knapp, "Pressurized Wet Digestion in Open Vessels", *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 376, 715.]

ração de reagente (por meio de uma bomba peristáltica) programados pelo controlador existente na aparelhagem.

O mineralizador de alta pressão na Figura 27-10 contém um elemento aquecedor resistivo dentro de uma câmara selada para digestão a temperaturas de até 270°C, sob pressão de até 140 bar. A alta pressão possibilita o aquecimento de ácidos a temperaturas elevadas sem que haja fervura. A alta temperatura o HNO_3 oxida matéria orgânica sem a ajuda do H_2SO_4 , que não tem um grau de pureza tão bom quanto o do HNO_3 , sendo por isso menos apropriado para análise de traços. Vasos de sílica ou de polímeros fluorados no interior da câmara selada são fechados frouxamente com tampas de Teflon de modo a permitir o escape de gases. O fundo do vaso é preenchido com H_2O_2 a 5% em vol. em H_2O . O peróxido de hidrogênio reduz os óxidos de nitrogênio gerados pela digestão da matéria orgânica. A título de exemplo, 1 g de amostra de tecido animal pode ser digerido em um frasco de 50 mL de sílica fundida contendo 5 mL de HNO_3 de alta pureza a 70% em vol. mais 0,2 mL de HCl de alta pureza a 37% em vol. Os elementos metálicos presentes na solução de digestão podem ser medidos em níveis de partes por bilhão a partes por milhão por meio de espectrometria de emissão atômica de plasma indutivamente acoplado.

A carbonização úmida com refluxo de HNO_3 - HClO_4 (Figura 27-11) é um processo amplamente aplicável, porém perigoso.¹⁷ **O ácido perclórico tem provocado inúmeras explosões.** Por isso, usamos um bom protetor contra explosões em uma capela revestida de metal, especialmente projetada para trabalhos com HClO_4 . Inicialmente, aquecemos a amostra, com HNO_3 , lentamente até a ebulição, mas *sem* HClO_4 . Fervemos até bem próximo da secura para completarmos a oxidação do material facilmente oxidável, que poderia explodir na presença de HClO_4 . Adicionamos novamente HNO_3 e repetimos a evaporação diversas vezes. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, adicionamos HClO_4 e aquecemos de novo. Se possível, o HNO_3 deve estar presente durante o tratamento com HClO_4 . Um grande excesso de HNO_3 deve estar presente ao oxidarmos materiais orgânicos.

Frascos contendo HClO_4 não devem ser armazenados em prateleiras de madeira, pois o ácido derramado na madeira pode formar ésteres explosivos de perclorato de celulose. O ácido perclórico também não deve ser armazenado próximo a reagentes orgânicos ou a agentes redutores. Um dos revisores deste livro escreveu uma vez: "Vi uma pessoa, em uma experiência com redutor de Jones, substituir o ácido perclórico por ácido sulfúrico com resultados espetaculares — não houve explosão, mas o tubo se fundiu!"

A combinação de Fe^{2+} e H_2O_2 , conhecida como *reagente de Fenton*, oxida o material orgânico em soluções aquosas diluídas.¹⁹ Por exemplo, os compostos orgânicos, presentes na urina, podem ser destruídos em 30 minutos, a 50°C, liberando traços de mercúrio para análise.²⁰ Para isso, o pH de 50 mL de uma amostra foi ajustado com solução de H_2SO_4 0,5 M para 3-4. A seguir, foram adicionados 50 μL de solução aquosa saturada de sulfato de ferro(II) e amônio, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, seguido de adição de 100 μL de H_2O_2 a 30%.

27-3 Técnicas de Preparação da Amostra

A **preparação da amostra** é a série de etapas necessárias para transformarmos uma amostra, de tal modo que ela se torne apropriada para análise. A preparação de uma amostra pode incluir a sua dissolução, a extração do analito de uma matriz complexa, a concen-



FIGURA 27-11 Tampa de refluxo para a carbonização úmida em um erlenmeyer. O orifício permite que o vapor escape, e o bico é curvado de modo a estar em contato com o interior do frasco. [De D. D. Siemer e H. G. Brinkley, "Erlenmeyer Flask-Reflux Cap for Acid Sample Decomposition", *Anal. Chem.* **1981**, 53, 750.]

O HClO_4 junto com material orgânico representa um sério **risco de explosão**. Sempre oxidamos primeiramente a amostra com HNO_3 . Sempre usamos proteção contra explosão quando trabalhamos com HClO_4 .

O reagente de Fenton produz radicais $\text{OH}\cdot$ e, possivelmente, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$ como espécie ativa.¹⁸

A Seção 23-4 descreve três métodos de preparação de amostra, que são especialmente úteis para a cromatografia a gás: *microextração em fase sólida*, *purga e aprisionamento* bem como *dessorção térmica*.

FIGURA 27-12 Recipientes de extração em um forno de micro-ondas. A aparelhagem pode processar até 12 amostras em 30 minutos. Cada recipiente de 100 mL tem um tubo de suspiro, que libera o vapor se a pressão exceder 14 bar. Os vapores, provenientes da câmara, são descarregados em uma capela. A temperatura no interior de cada recipiente pode ser monitorada e usada para controlar a potência de micro-ondas. [Cortesia de CEM Corp., Matthews, NC.]



tração de um analito diluído a um nível dentro dos limites de determinação, a conversão química do analito a uma forma que seja detectável e, finalmente, a remoção ou mascaramento de espécies interferentes.

Técnicas de Extração Líquida

Em uma **extração** o analito é dissolvido em um solvente que não dissolve necessariamente toda a amostra e não provoca a decomposição do analito. Em uma *extração por micro-ondas* de pesticidas do solo rotineira, uma mistura contendo o solo e os solventes acetona e hexano é colocada em uma bomba de Teflon (Figuras 27-7 e 27-12) e aquecida por micro-ondas a 150°C. Essa temperatura é 50 a 100°C maior que os pontos de ebulição de cada um dos solventes à pressão atmosférica. Os pesticidas se dissolvem, mas o solo permanece insolúvel. A fase líquida obtida é então analisada por cromatografia.

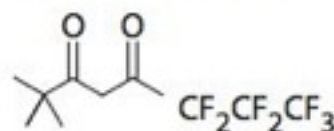
A acetona absorve micro-ondas, de sorte que ela pode ser aquecida em um forno de micro-ondas. O hexano não absorve micro-ondas. Para realizar uma extração com hexano puro, o líquido é colocado em um recipiente de polímero fluorado dentro de um vaso de Teflon na Figura 27-7.²¹ As paredes do recipiente contêm negro de carbono, que absorve micro-ondas, aquecendo o solvente.

A **extração por fluido supercrítico** usa um *fluido supercrítico* (Boxe 24-3) como solvente de extração.²³ CO₂ é o fluido supercrítico mais comum, pois é barato e elimina a necessidade de uma remoção dispendiosa de rejeitos de solventes orgânicos. A adição de um segundo solvente, como o metanol, aumenta a solubilidade dos analitos polares. Substâncias apolares, como os hidrocarbonetos do petróleo, podem ser extraídas com argônio supercrítico.²⁴ O processo de extração pode ser monitorado em tempo real por espectroscopia de infravermelho, pois o argônio não absorve nesta região do espectro.

A Figura 27-13a mostra como podemos fazer uma extração por fluido supercrítico. O fluido pressurizado é bombeado através de um recipiente de extração aquecido. O fluido pode ficar em contato com a amostra por algum tempo, ou então, pode ser bombeado continuamente. Na saída do recipiente de extração, o fluido passa por um tubo capilar, de modo a aliviar a pressão. Ao sair, o CO₂ evapora, deixando o analito extraído dentro do recipiente de coleta. Alternativamente, o CO₂ pode ser borbulhado em um solvente, presente no recipiente de coleta, de modo a formarmos uma solução contendo o analito.

A Figura 27-13b mostra a extração de compostos orgânicos a partir da poeira coletada por um aspirador de pó no capacho existente na porta do prédio de química da Universidade Estadual de Ohio. O cromatograma do extrato, na Figura 27-13c, exibe uma infinidade de compostos orgânicos, capazes de serem inalados a cada respiração. Em um outro estudo, polibromados difenil éter, retardadores de chama, foram encontrados na poeira doméstica. Os níveis encontrados nos Estados Unidos são uma ordem de grandeza maior que na Europa. Foi estimado que a poeira ingerida por dia, por crianças de 1-4 anos, contenha de 0,1-6 µg de retardadores de chama.

Alguns agentes quelantes podem extrair íons metálicos para o CO₂ supercrítico (contendo pequenas quantidades de metanol ou água). O ligante visto a seguir dissolve lantanídeos e actínídeos.²²



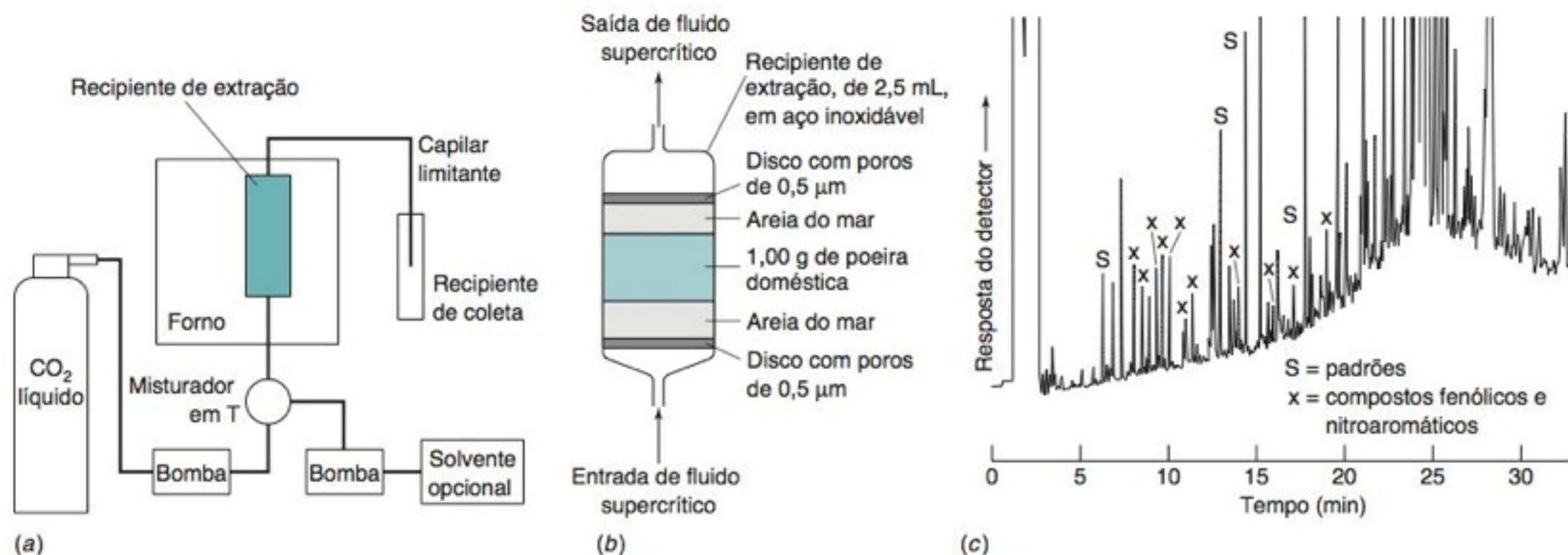


FIGURA 27-13 (a) Aparelhagem para extração por fluido supercrítico. (b) Recipiente para extração de poeira doméstica a 50°C , com solução a 20 mol% de metanol/80 mol% de CO_2 a 24,0 MPa (240 bar). (c) Cromatograma, obtido por cromatografia a gás, da solução em CH_2Cl_2 do extrato, usando uma coluna de 30 m \times 0,25 mm de difenil_{0,05}dimetil_{0,95}siloxano (filme com 1 μm de espessura) com intervalo de temperatura de 40 a 280°C e detecção por ionização de chama. [De T. S. Reighard e S. V. Olesik, "Comparison of Supercritical Fluids and Enhanced-Fluidity Liquids for the Extraction of Phenolic Pollutants from House Dust", *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3612.]

A Figura 27-14 mostra a vidraria para a *extração líquido-líquido* contínua de um analito não volátil. Na Figura 27-14a, o solvente de extração é mais denso do que o líquido que está sendo extraído. O solvente evapora (por ebulição) a partir do balão e condensa dentro do recipiente de extração. As densas gotas do solvente, caindo através da coluna de líquido, extraem o analito. Quando o nível de líquido está suficientemente alto, o solvente de extração retorna por um tubo para o balão. Desta maneira, o analito é transferido lentamente do líquido pouco denso à esquerda para dentro do balão, onde se encontra o líquido mais denso. A Figura 27-14b mostra o processo, quando o solvente de extração é menos denso que o líquido que está sendo extraído.

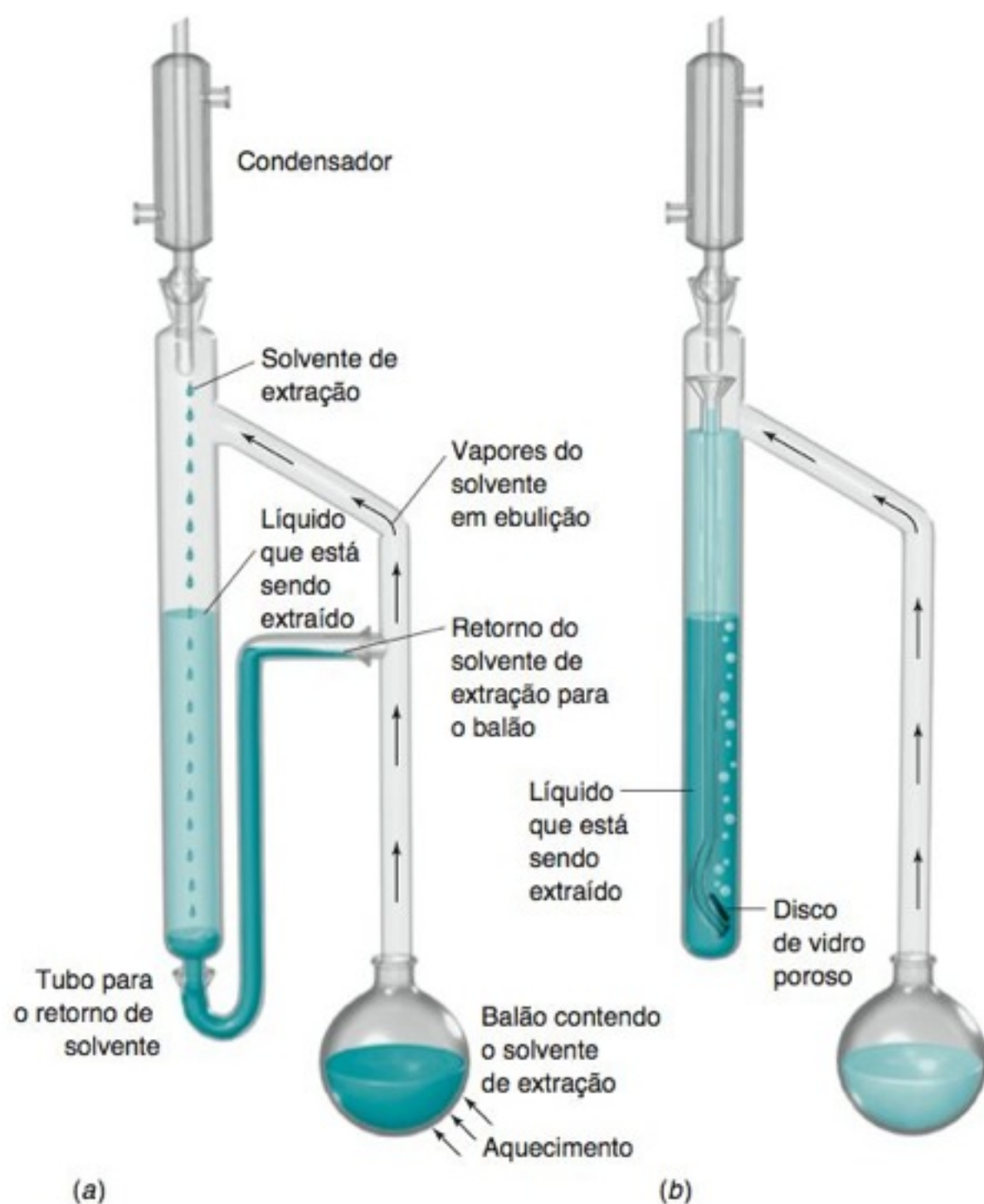
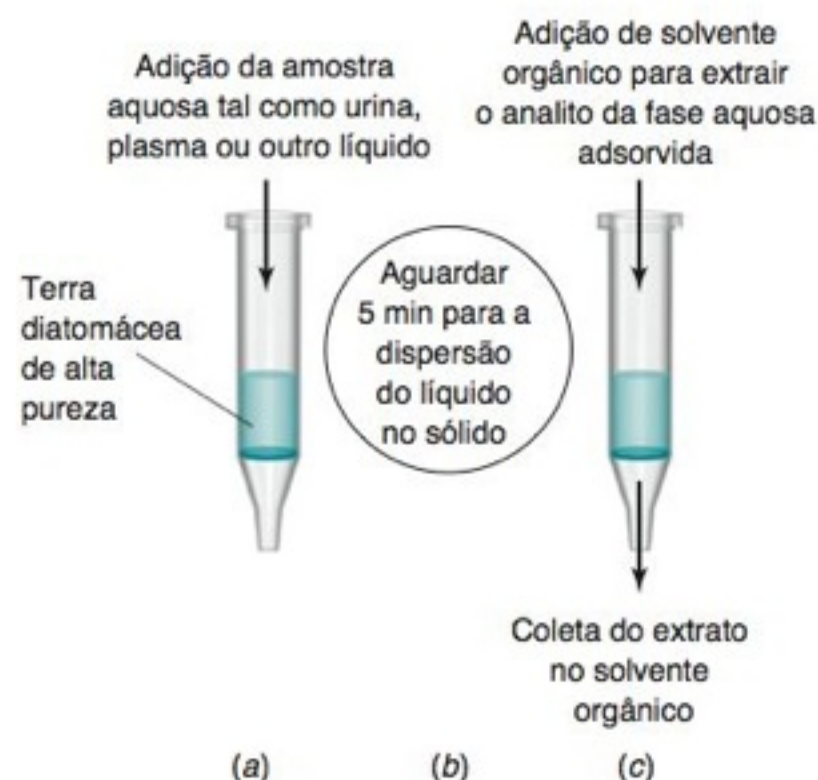


FIGURA 27-14 Aparelhagem para extração contínua líquido-líquido, usada quando o solvente de extração é (a) mais denso do que o líquido que está sendo extraído ou (b) menos denso do que o líquido que está sendo extraído.

FIGURA 27-15 Extração líquido-líquido suportada por sólido.



Uma maneira de reduzir a utilização de solvente na extração líquido-líquido é empregar a *extração líquido-líquido suportada por sólido* (Figura 27-15).²⁶ A extração líquido-líquido suportada por sólido é feita em uma placa com 96 poços, descrita na próxima sessão. Em um procedimento representativo para a extração de medicamentos prescritos, plasma humano foi diluído com um volume igual de NH_3 0,5 M. Então 200 μL do plasma diluído foram aplicados durante 10 s com sucção em uma pequena coluna de terra diatomácea microporosa. Após 5 min a fase aquosa se dispersa através da fase sólida e a coluna é lavada com 1 mL de um solvente orgânico imiscível (hexano:2-metil-1-butanol, 98:2 vol/vol) o qual escoar durante 5 min por gravidade. Sucção é aplicada por 2 min para completar a eluição. Após a evaporação do solvente até secagem, o resíduo é dissolvido em uma fase móvel para cromatografia líquida. Além da utilização de volumes reduzidos, a extração líquido-líquido suportada por sólido não cria emulsões, o que interfere em extrações ordinárias líquido-líquido.

Extração em Fase Sólida²⁷

A **extração em fase sólida** usa um pequeno volume de uma fase estacionária cromatográfica, ou então, um polímero especialmente moldado a partir de uma determinada molécula²⁸ (Boxe 25-2), para isolar os analitos desejados presentes em uma amostra. A extração retira uma grande parte da matriz da amostra, o que simplifica a análise.

A Figura 27-16 mostra as etapas na extração em fase sólida de 10 ng/mL de esteroides a partir da urina. Primeiramente, uma seringa contendo 1 mL de sílica- C_{18} é condicionada com 2 mL de metanol, para remoção do material orgânico adsorvido (Figura 27-16a). A seguir, a coluna é lavada com 2 mL de água. Quando os 10 mL de amostra de urina são aplicados, os componentes apolares aderem à sílica- C_{18} e os componentes polares passam por ela (Figura 27-16b). A coluna é então rinsada com 4 mL de tampão borato 25 mM, em pH 8, para remover as substâncias polares (Figura 27-16c). A seguir, a coluna é rinsada com 4 mL de metanol a 40%/água a 60%, em volume, e 4 mL de acetona a 20%/água a 80%, em volume, para remoção das substâncias menos polares. Finalmente, a eluição com duas alíquotas de 0,5 mL de metanol a 73%/água a 27%, retira os esteroides da coluna.

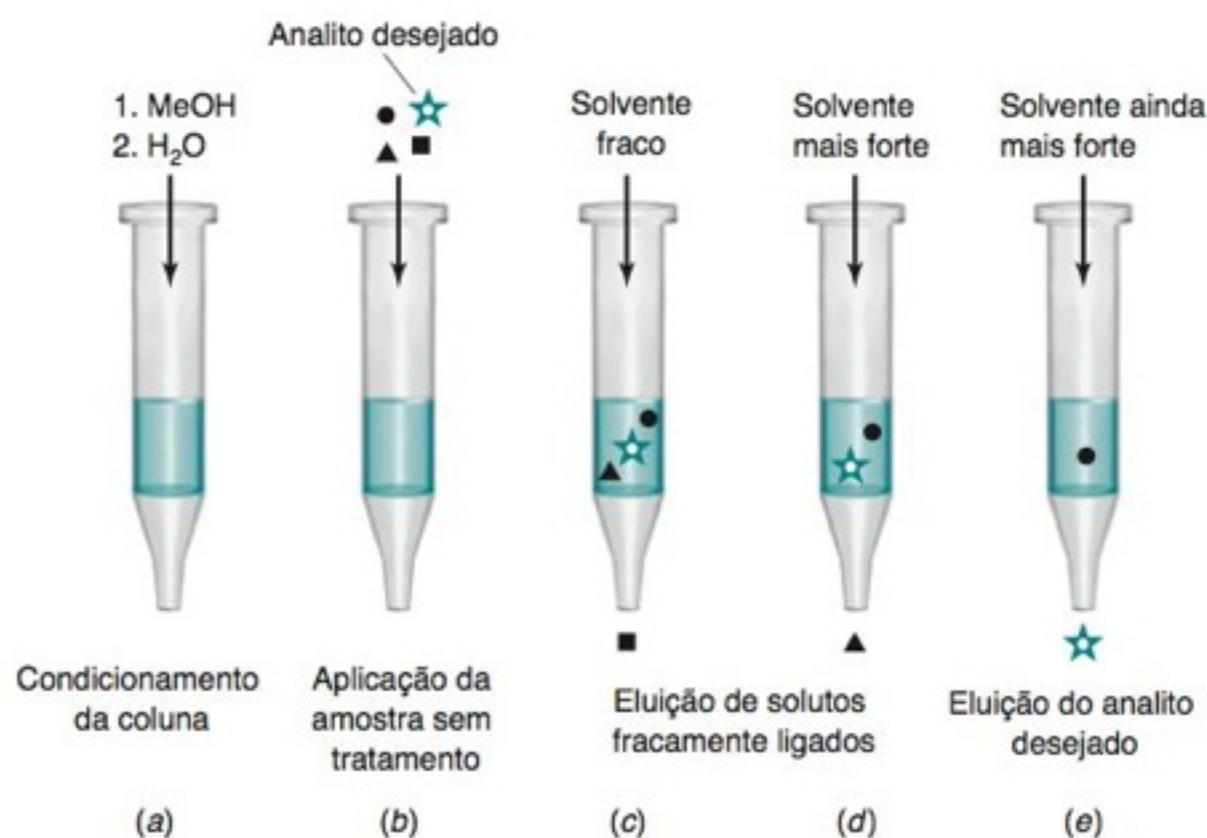


FIGURA 27-16 Etapas na extração em fase sólida.

A Figura 27-17 compara os cromatogramas do fármaco naproxeno em soro sanguíneo, com ou sem purificação prévia da amostra por extração em fase sólida. Sem essa purificação prévia, as proteínas séricas coeluem e mascaram o pico do naproxeno. A extração em fase sólida remove a maioria das proteínas.

Na abertura deste capítulo a extração em fase sólida foi usada para pré-concentrar e purificar parcialmente traços de cocaína e benzoilecgonina. Um volume de 500 mL de água de rio foi filtrado, contaminado intencionalmente com 10 ng de um padrão interno e acidificado até pH = 2 com HCl. Um cartucho de extração de cátions em fase sólida contendo 60 mg de resina foi tratado, antes da utilização, com 6 mL de etanol, 3 mL de água deionizada e 3 mL de água acidificada até pH = 2 com HCl. A água do rio foi transferida através do cartucho a 20 mL/min. O líquido foi removido do cartucho por sucção durante 5 min. Os analitos então eluíram do cartucho com 2 mL de CH₃OH seguido por 2 mL de uma solução de amônia a 2% em CH₃OH. Este procedimento pré-concentra a amostra por um fator de 500 mL/4 mL = 125.

O cartucho de extração em fase sólida utilizado para pré-concentrar cocaína a partir da água do rio é o adsorvente de troca catiônica em fase reversa na parte superior esquerda da Figura 27-18. Esta é uma família de resinas cujo esqueleto contém anéis benzênicos lipofílicos e anéis pirrolidona hidrofílicos. As resinas são umedecidas com água e têm afinidade por substâncias polares e apolares. Os quatro derivados de troca iônica são úteis para retardar ou liberar diferentes tipos de analitos quando as condições de pH, solvente e força iônica são alteradas.

A pré-concentração de cocaína a partir de 500 mL da água do rio foi feita com somente 60 mg de resina em uma única seringa. Para múltiplas amostras ou em uma pesquisa exploratória, uma placa com 96 poços, tal como a que é mostrada na Figura 27-19 pode ser usada. A placa convencional na parte superior à direita, possui 8 linhas de 12 poços do tipo seringa, cada um podendo conter de 5 a 60 mg de resina. A placa μ Elution® na parte superior à esquerda, tem 96 poços do tipo pipeta Pasteur com pequeno volume pelos quais pode eluir 25-50 μ L de solvente.

As extrações em fase sólida podem diminuir o consumo de solventes em química analítica. Um procedimento-padrão para a análise de pesticidas em efluentes aquosos emprega 200 mL de diclorometano para a extração líquido-líquido de 1 L de água. Os mesmos analitos podem ser isolados por extração em fase sólida, em discos de sílica-C₁₈. Os pesticidas são recuperados dos discos pela extração com CO₂, como fluido supercrítico, que é finalmente despejado em um pequeno volume de hexano. Este é um tipo de análise que pode economizar 10⁵ kg de CH₂Cl₂ por ano.²⁹

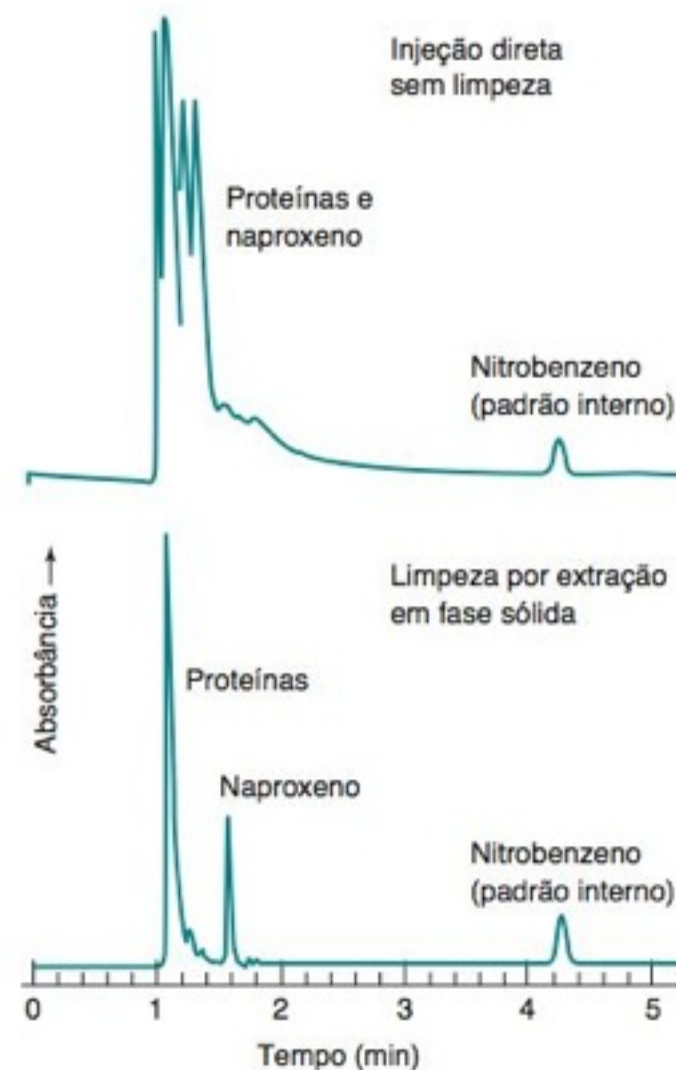
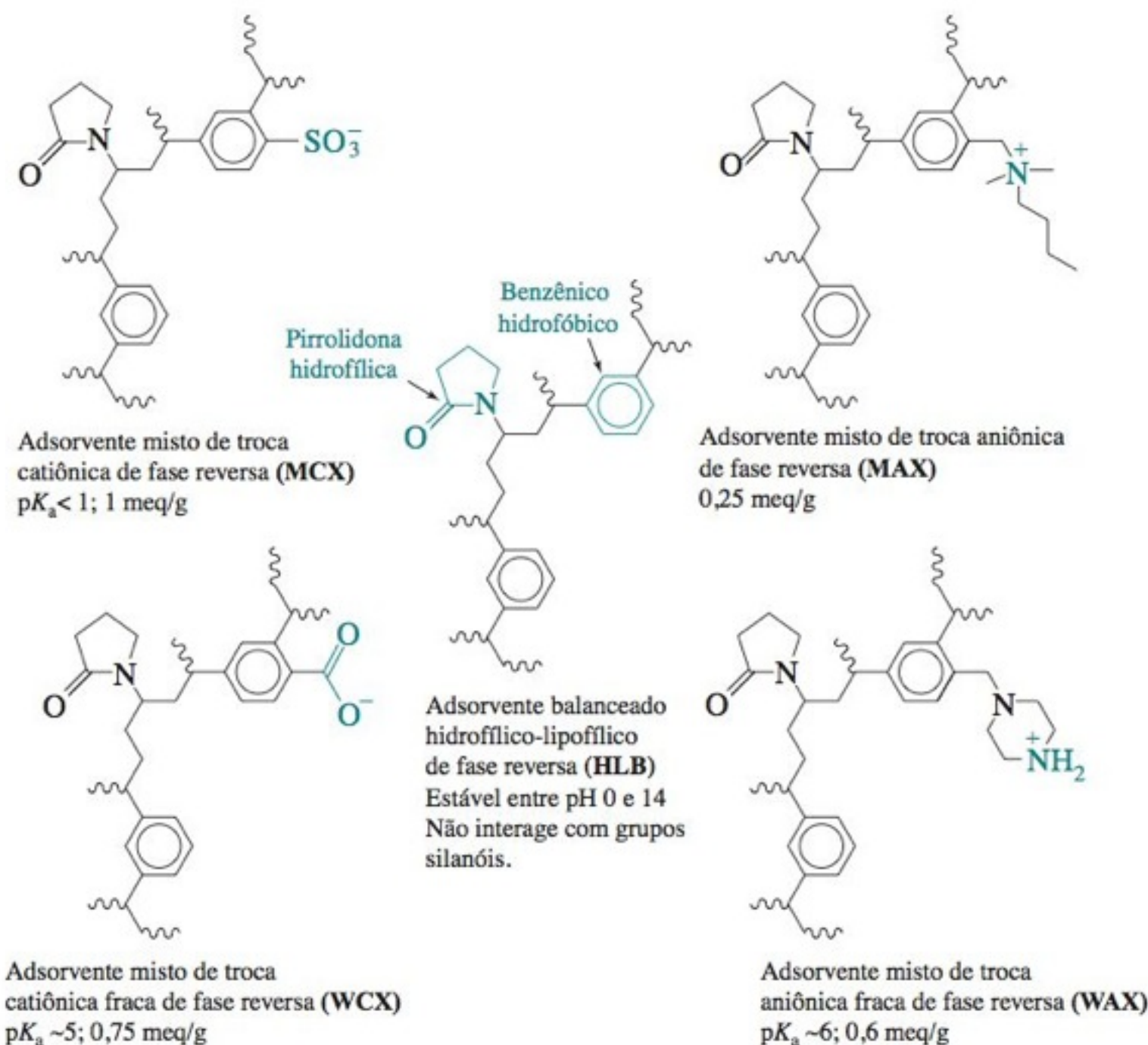


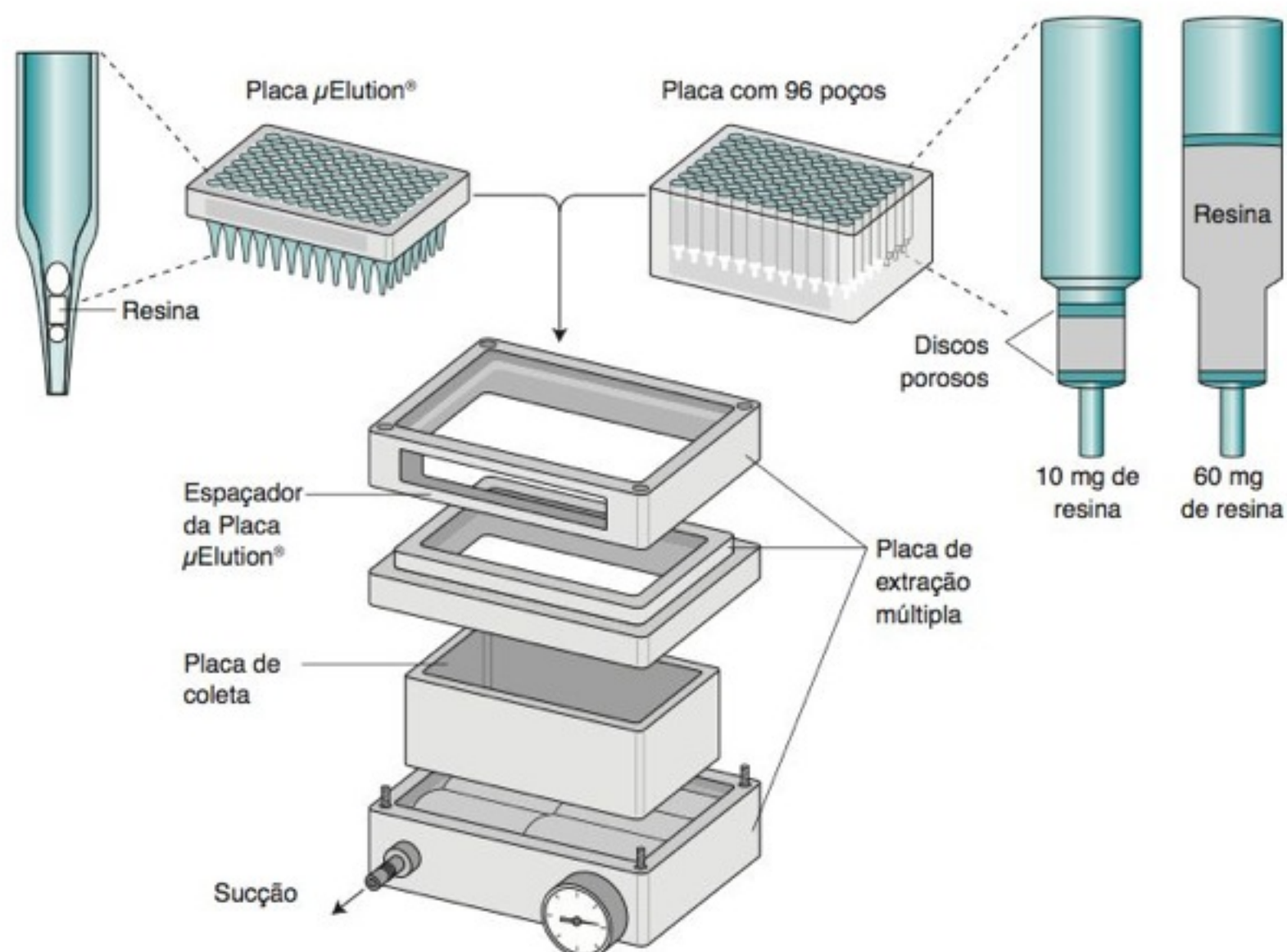
FIGURA 27-17 Cromatografia líquida de alta eficiência de naproxeno em soro sanguíneo sem purificação prévia (*gráfico superior*) e com purificação prévia da amostra (*gráfico inferior*), por extração em fase sólida com 1 mL de sílica-C₈. [De R. E. Majors e A. D. Broske, "New Directions in Solid-Phase Extraction Particle Design", *Am. Lab.*, fevereiro 2002, p. 22.]



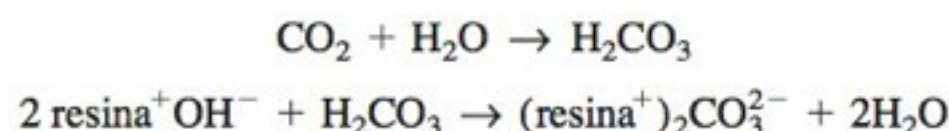
Na Figura 27-18 a notação 1 meq/g significa 1 miliequivalente de sítios de troca iônica por grama de resina. Um miliequivalente corresponde a 1 milimol de sítios carregados.

FIGURA 27-18 Polímeros adsorventes Oasis® permeáveis à água, trocadores iônicos hidrofóbicos para extração em fase sólida. [De Waters Corporation, Milford, MA.]

FIGURA 27-19 Placa com 96 poços e placa μ Elution® com 96 poços para extração em fase sólida. [Cortesia Waters Corporation, Milford, MA.]



As resinas de troca iônica podem capturar gases com comportamento básico ou ácido. O carbonato liberado como CO_2 do $(\text{ZrO})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ usado no reprocessamento de combustível nuclear pode ser determinado adicionando-se uma quantidade conhecida do sólido pulverizado ao tubo de ensaio na Figura 27-20, seguida de adição de HNO_3 3 M. Quando a solução é purgada com N_2 , o CO_2 é capturado quantitativamente pela resina de troca aniônica umedecida, presente em um tubo conectado lateralmente ao tubo de ensaio:



O carbonato é eluído a partir da resina com solução de NaNO_3 1 M e determinado por uma titulação com ácido. A Tabela 27-7 nos mostra outras aplicações dessa técnica.



FIGURA 27-20 Aparelhagem para o aprisionamento de gases básicos ou ácidos por troca iônica. [De D. D. Siemer, "Ion Exchange Resins for Trapping Gases: Carbonate Determination", *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2439.]

Derivatização

A **derivatização** é um processo pelo qual um analito é quimicamente modificado, de modo a torná-lo mais facilmente detectável ou separável. Por exemplo, o formaldeído e outros aldeídos e cetonas presentes no ar, na respiração, ou na fumaça de cigarro,³⁰ podem ser aprisionados e derivatizados pela passagem do ar em um pequeno cartucho contendo 0,35 g de sílica revestida com 2,4-dinitrofenilidrazina a 0,3% m/m. As carbonilas presentes são convertidas nos derivados da 2,4-dinitrofenilidrazona. O produto obtido é eluído com 5 mL de acetonitrila e analisado por CLAE. Os produtos são facilmente detectados devido à sua forte absorbância no ultravioleta, próximo a 360 nm.

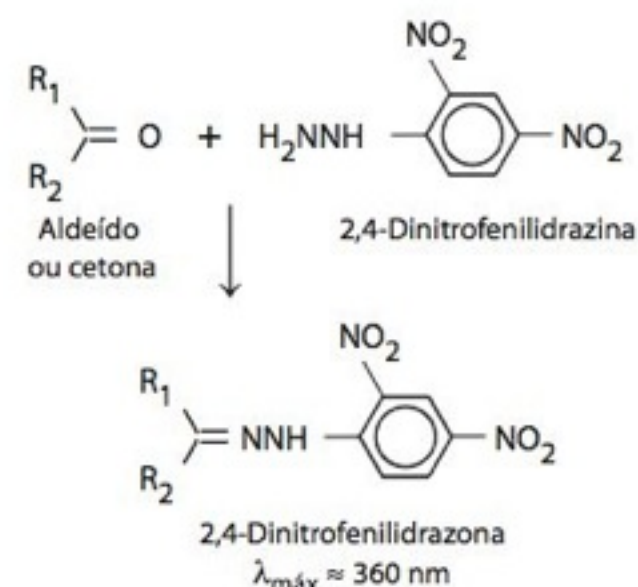


TABELA 27-7 Uso de resinas de troca iônica para a captura de gases

Gás	Espécie capturada	Eluente	Método analítico
CO ₂	CO ₃ ²⁻	NaNO ₃ 1 M	Titulado com ácido
H ₂ S	S ²⁻	Na ₂ CO ₃ 0,5 M + H ₂ O ₂	O S ²⁻ é oxidado a SO ₄ ²⁻ pelo H ₂ O ₂ . O sulfato é determinado por cromatografia iônica.
SO ₂	SO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃ 0,5 M + H ₂ O ₂	O SO ₃ ²⁻ é oxidado a SO ₄ ²⁻ pelo H ₂ O ₂ . O sulfato é determinado por cromatografia iônica.
HCN	CN ⁻	Na ₂ SO ₄ 1 M	Titulação do CN ⁻ com hipobromito:
NH ₃	NH ₄ ⁺	NaNO ₃ 1 M	$\text{CN}^- + \text{OBr}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{Br}^-$
			Ensaio colorimétrico com reagente de Nessler:
			$2\text{K}_2\text{HgI}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3 + 4\text{KI} + \text{NH}_4\text{I}$
			<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> Reagente de Nessler Absorve fortemente em 400–425 nm </div>

FONTE: D. D. Siemer, "Ion Exchange Resins for Trapping Gases: Carbonate Determination," *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2439.

Termos Importantes

água-régia	carbonização a seco	extração em fase sólida	fusão
almofariz (gral) e pistilo	carbonização úmida	extração por fluido	moinho de bolas
amostragem	derivatização	supercrítico	pré-concentração
bomba	extração	fundente	preparação de amostra

Resumo

A variância em uma análise é a soma da variância de amostragem com a variância do procedimento analítico. A variância de amostragem pode ser explicada em termos das estatísticas relativas à seleção de partículas a partir de uma mistura heterogênea. Se as probabilidades de selecionarmos dois tipos de partículas, a partir de uma mistura contendo duas partículas diferentes, são p e q , o desvio-padrão na seleção de n partículas é \sqrt{npq} . Devemos ser capazes de usar esta relação para estimarmos qual o tamanho necessário de uma amostra, de modo a reduzirmos a variância de amostragem a um nível desejado. O teste t de Student pode ser usado para estimarmos quantas repetições da análise são necessárias para alcançarmos um certo nível de confiança no resultado final.

Muitos materiais inorgânicos podem ser dissolvidos em ácidos fortes com aquecimento. São usados frequentemente recipientes de vidro, mas o Teflon, a platina ou a prata são necessários quando trabalhamos com HF, que dissolve silicatos.

Se um ácido não oxidante for insuficiente, podem ser usados água régia ou ácidos oxidantes. Uma bomba de Teflon aquecida em forno de micro-ondas é um meio conveniente para se dissolverem amostras difíceis. Se a digestão ácida falha, normalmente trabalhamos com uma fusão em sal fundido, mas a grande quantidade de fundente adiciona traços de impurezas. Materiais orgânicos são decompostos pela carbonização úmida com ácidos concentrados a quente, ou pela carbonização a seco por aquecimento.

Os analitos podem ser separados de matrizes complexas por técnicas de preparação de amostra, que incluem a extração líquida, a extração por fluido supercrítico e a extração em fase sólida. Os analitos iônicos diluídos podem ser pré-concentrados pela adsorção sobre uma resina de troca iônica. Os analitos não iônicos podem ser concentrados pela extração em fase sólida. A derivatização transforma o analito em uma forma mais facilmente detectável ou separável.

Exercícios

27-A. Uma caixa contém 120 000 bolas de gude vermelhas e 880 000 bolas de gude amarelas.

(a) Se você retira da caixa uma amostra aleatória de 1 000 bolas de gude, quais seriam os números esperados de bolas de gude vermelhas e amarelas?

(b) Ponha as bolas que você retirou de volta na caixa e repita a experiência. Quais seriam os desvios-padrão, absoluto e relativo, para os números em (a) após várias retiradas de 1 000 bolas de gude?

(c) Quais serão os desvios-padrão absoluto e relativo após várias retiradas de 4 000 bolas de gude?

(d) Se você quadruplicar o tamanho da amostra, diminui o desvio-padrão de amostragem por um fator de _____. Se você au-

mentar o tamanho da amostra por um fator de n , você diminui o desvio-padrão de amostragem por um fator de _____.

(e) Qual o tamanho de amostra necessário para reduzir o desvio-padrão de amostragem das bolas de gude vermelhas para $\pm 2\%$?

27-B. (a) Qual a massa de amostra, na Figura 27-3, que se espera que dê um desvio-padrão de amostragem de $\pm 10\%$?

(b) Com a massa de (a), quantas amostras devem ser coletadas para garantir 95% de confiança de que a média esteja dentro de ± 20 contagens por segundo por grama?

27-C. Uma amostra de solo contém alguma matéria inorgânica solúvel em ácido, algum material orgânico e alguns minerais que não se dissolvem em qualquer combinação de ácidos quentes que você tente. Sugira um processo para a dissolução completa da amostra.

Problemas

Estatísticas de Amostragem

27-1. Explique qual o significado da seguinte afirmação: “Um analista não deve perder o seu tempo analisando uma amostra, a não ser que ele conheça perfeitamente toda a sua história.”

27-2. Explique qual o significado das expressões “qualidade analítica” e “qualidade dos dados”, na seguinte afirmação: “Nós precisamos atualizar os modelos de qualidade de dados ambientais para distinguir claramente *qualidade analítica* de *qualidade dos dados*. Precisamos começar a ter a mesma dedicação para nos certificarmos da representatividade de amostras e subamostras frente a matrizes heterogêneas, como temos quando avaliamos as análises de um extrato. Precisamos parar de pensar que a causa da variabilidade dos dados em análise laboratorial é tudo, enquanto a causa da variabilidade do processo de amostragem pode ser ignorada...”³¹

27-3. (a) Na análise de um barril de pólvora, o desvio-padrão da operação de amostragem é $\pm 4\%$ e o desvio-padrão do processo analítico é $\pm 3\%$. Qual é o desvio-padrão global?

(b) Para que valor deve ser reduzido o desvio-padrão de amostragem, de modo a termos um desvio-padrão global de $\pm 4\%$?

27-4. Que massa de amostra, na Figura 27-3, propicia um desvio-padrão de amostragem de $\pm 6\%$?

27-5. Explique como se prepara um material pulverizado, com um diâmetro médio de partícula próximo a 100 μm , usando as peneiras descritas na Tabela 27-2. Como seria representado em mesh esse tamanho de partícula?

27-6. Após a Equação 27-4 temos um exemplo de uma mistura de partículas de KCl e de KNO_3 com 1 mm de diâmetro, em uma razão de 1:99. Uma amostra contendo 10^4 partículas pesa 11,0 g. Qual o número esperado e o desvio-padrão das partículas de KCl, em uma amostra que pesa $11,0 \times 10^2$ g?

27-7. Ao jogarmos uma moeda para o ar, a probabilidade de obtermos cara é $p = \frac{1}{2}$ e a probabilidade de obtermos coroa é $q = \frac{1}{2}$, de acordo com as Equações 27-2 e 27-3. Se jogarmos a moeda n vezes, o número esperado de caras é igual ao número esperado de coroas $= np = nq = \frac{1}{2}n$. O desvio-padrão esperado para n lançamentos é $\sigma_n = \sqrt{npq}$. Pela Tabela 4-1, esperamos que 68,3% dos resultados estejam dentro de $\pm 1\sigma_n$ e 95,5% dos resultados estejam dentro de $\pm 2\sigma_n$.

(a) Determine o desvio-padrão esperado para o número de caras em 1000 lançamentos de moeda.

(b) Por interpolação na Tabela 4-1, determine o valor de z que inclui 90% da área da curva gaussiana. Esperamos que 90% dos resultados estejam dentro desse número de desvios-padrão a partir da média.

(c) Se repetirmos 1 000 lançamentos da moeda várias vezes, qual é a faixa esperada do número de caras que inclui 90% dos resultados? (Por exemplo, a resposta pode ser: “Em 90% do tempo será observada uma faixa de 490 a 510.”)

27-8. Na análise de um lote, com uma variação de amostra aleatória, você acha um desvio-padrão de amostragem de $\pm 5\%$. Admitindo um erro desprezível no procedimento analítico, quantas amostras devem ser analisadas para se ter 95% de confiança que o erro na média está dentro de $\pm 4\%$ do valor verdadeiro? Responda à mesma pergunta para um grau de confiança de 90%.

27-9. Em um experimento semelhante ao da Figura 27-3, descobriu-se que a constante de amostragem é $K_{\text{am}} = 20$ g.

(a) Qual a massa de amostra necessária para um desvio-padrão de amostragem de $\pm 2\%$?

(b) Quantas amostras do tamanho em (a) são necessárias para produzir 90% de confiança de que a média esteja dentro de 1,5%?

27-10. As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram medidas na parte central de amostras de gelo polar, com tamanhos de amostra variados. O intervalo de confiança de 95%, expresso como porcentagem da média da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, diminuiu com o aumento da quantidade medida de Sr:

pg de Sr	Intervalo de confiança	pg de Sr	Intervalo de confiança
57	$\pm 0,057\%$	506	$\pm 0,035\%$
68	$\pm 0,069\%$	515	$\pm 0,027\%$
110	$\pm 0,049\%$	916	$\pm 0,018\%$
110	$\pm 0,045\%$	955	$\pm 0,022\%$

FONTE: G. R. Burton, V. I. Morgan, C. F. Boutron e K. J. R. Rosman, “High-Sensitivity Measurements of Strontium Isotopes in Polar Ice”, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 469, 225.

Postula-se que o intervalo de confiança se relaciona à massa de amostra pela expressão $mR^2 = K_{am}$, onde m é a massa de Sr em picogramas, R é o intervalo de confiança expresso como porcentagem da razão isotópica ($R = 0,022$ para a amostra de 955 pg), e K_{am} é uma constante expressa em picogramas. Encontre o valor médio de K_{am} e seu desvio-padrão. Justifique por que se admite que $mR^2 = K_{am}$ é válida se todas as medidas são feitas com o mesmo número de repetições.

27-11. Considere uma mistura aleatória contendo 4,00 g de Na_2CO_3 (densidade 2,532 g/mL) e 96,00 g de K_2CO_3 (densidade 2,428 g/mL) com partículas de raio esférico uniforme de 0,075 mm.

(a) Calcule a massa de uma única partícula de Na_2CO_3 e o número de partículas de Na_2CO_3 na mistura. Faça o mesmo para o K_2CO_3 .

(b) Qual o número de partículas esperado em 0,100 g de mistura?

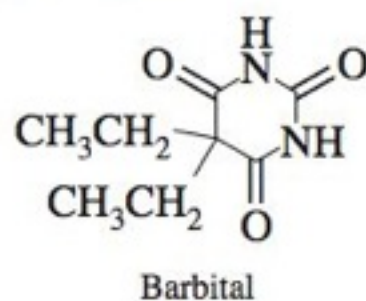
(c) Calcule o desvio-padrão de amostragem no número de partículas de cada tipo em 0,100 g de amostra da mistura.

Preparação de Amostra

27-12. Considerando os seus potenciais-padrão de redução, quais dos seguintes metais se dissolvem em HCl pela reação $\text{M} + n\text{H}^+ \rightarrow \text{M}^{n+} + \frac{n}{2} \text{H}_2$: Zn, Fe, Co, Al, Hg, Cu, Pt, Au? (Quando o potencial prevê que o elemento não se dissolverá, provavelmente a dissolução não irá ocorrer. Se é esperado que ele se dissolva, ele pode se dissolver se algum outro processo não interferir. As previsões, feitas com base nos potenciais-padrão de redução, a 25°C, são apenas uma aproximação, pois os potenciais e as atividades nas soluções concentradas quentes têm valores muito diferentes daqueles apresentados na tabela de potenciais-padrão.)

27-13. O seguinte processo de carbonização úmida foi usado para medir arsênio, em amostras orgânicas de solo, por espectroscopia de absorção atômica. 0,1 a 0,5 g de uma amostra foram aquecidas em uma bomba de Teflon com 150 mL de capacidade, em um forno de micro-ondas por 2,5 min, com 3,5 mL de solução de HNO_3 a 70%. Após o resfriamento, uma mistura contendo 3,5 mL de HNO_3 a 70%, 1,5 mL de HClO_4 a 70% e 1,0 mL de H_2SO_4 , foi adicionada à bomba e a amostra foi reaquecida em três intervalos de 2,5 minutos com períodos de 2 minutos entre eles. A solução final foi diluída com HCl 0,2 M para análise. Explique por que não adicionamos o HClO_4 antes do segundo aquecimento.

27-14. O barbital pode ser isolado da urina pela extração em fase sólida com sílica- C_{18} . O barbital é eluído com a mistura acetona:clorofórmio na proporção 1:1 em volume. Explique como funciona este processo.



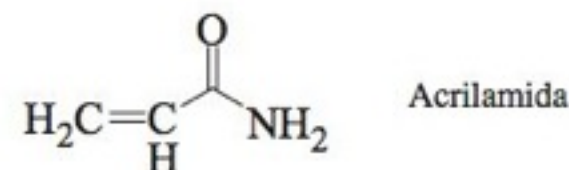
27-15. Na abertura deste capítulo a extração em fase sólida foi usada para pré-concentrar cocaína e benzoilecgonina em pH = 2 utilizando uma resina mista de troca catiônica como na Figura 27-18. Após 500 mL da água do rio passar por 60 mg da resina, os analitos retidos eluíram inicialmente com 2 mL de CH_3OH e posteriormente com 2 mL de uma solução a 2% de amônia

em CH_3OH . Explique por que se utiliza pH = 2 para retenção e amônia diluída para eluição.

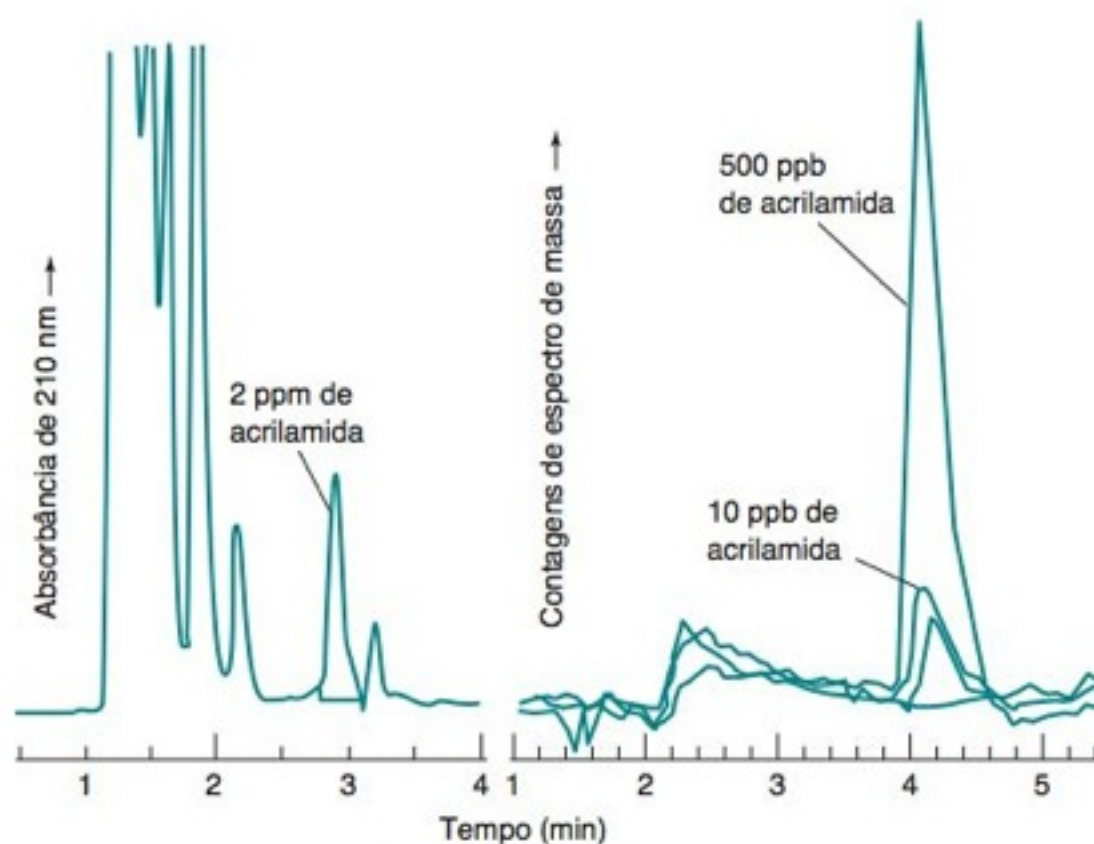
27-16. Com referência à Tabela 27-7, explique como uma resina de troca aniônica pode ser usada para a absorção e análise de SO_2 , liberado por combustão.

27-17. Por que é vantajoso utilizar partículas grandes (50 μm) para extração em fase sólida e partículas pequenas (5 μm) em cromatografia?

27-18. Em 2002, pesquisadores da Agência Nacional Sueca de Alimentação descobriram que alimentos ricos em carboidratos após aquecimento, tais como batatas fritas e pão, contêm níveis alarmantes (0,1 a 4 $\mu\text{g/g}$) de acrilamida, um composto reconhecidamente cancerígeno.³²



Após a descoberta, foram desenvolvidos métodos simplificados para medir a acrilamida em alimentos a níveis de ppm. Em um procedimento, 10 g de batatas fritas congeladas pulverizadas foram misturadas durante 20 minutos com 50 mL de H_2O para extrair a acrilamida, que é muito solúvel em água (216 g/100 mL). O líquido foi decantado e centrifugado para remover sólidos em suspensão, e a 1 mL do extrato foi adicionado um padrão interno acrilamida- $^2\text{H}_3$. Uma coluna de extração em fase sólida contendo 100 mg de um polímero de troca catiônica com grupos ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) foi lavado duas vezes com porções de 1 mL de metanol e duas vezes com porções de 1 mL de água. O extrato aquoso do alimento (1 mL) foi então passado pela coluna para ligar a acrilamida protonada ($-\text{NH}_3^+$) ao grupo sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) na coluna. A coluna foi seca por 30 segundos a 0,3 bar e a acrilamida foi então eluída com 1 mL de H_2O . O eluato foi analisado por cromatografia líquida com uma fase polar. Os cromatogramas vistos a seguir mostram os resultados obtidos por absorbância no ultravioleta ou por espectrometria de massas. O tempo de retenção da acrilamida é diferente nas duas colunas porque elas têm dimensões distintas e vazões diferentes.



Cromatogramas do extrato de acrilamida após passagem em coluna de extração em fase sólida. *Esquerda:* Coluna Phenomenex Synergi Polar-RP 4 μm , eluída com $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 96:4 (vol/vol). *Direita:* Coluna Phenomenex Synergi Hydro-RP 4 μm , eluída com $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{HCO}_2\text{H}$ 96:4:0,1 (vol/vol/vol). [De L. Peng, T. Farkas, L. Loo, J. Teuscher e K. Kallury, "Rapid and Reproducible Extraction of Acrylamide in French Fries Using a Single Solid-Phase Sorbent", *Am. Lab., New Ed.*, October 2003, p. 10.]

(a) Qual é a finalidade da extração em fase sólida antes da cromatografia? Como a coluna de troca iônica retém a acrilamida?

(b) Por que existem tantos picos quando a cromatografia é monitorada por absorvância no ultravioleta?

(c) A detecção por espectrometria de massa utilizou a técnica de monitoramento seletivo de reação (Figura 21-26), com as transições m/z 72 \rightarrow 55 para a acrilamida e 75 \rightarrow 58 para a acrilamida- 2H_3 . Explique como este método de detecção funciona e sugira estruturas para os íons com m/z 72 e 55 a partir da acrilamida.

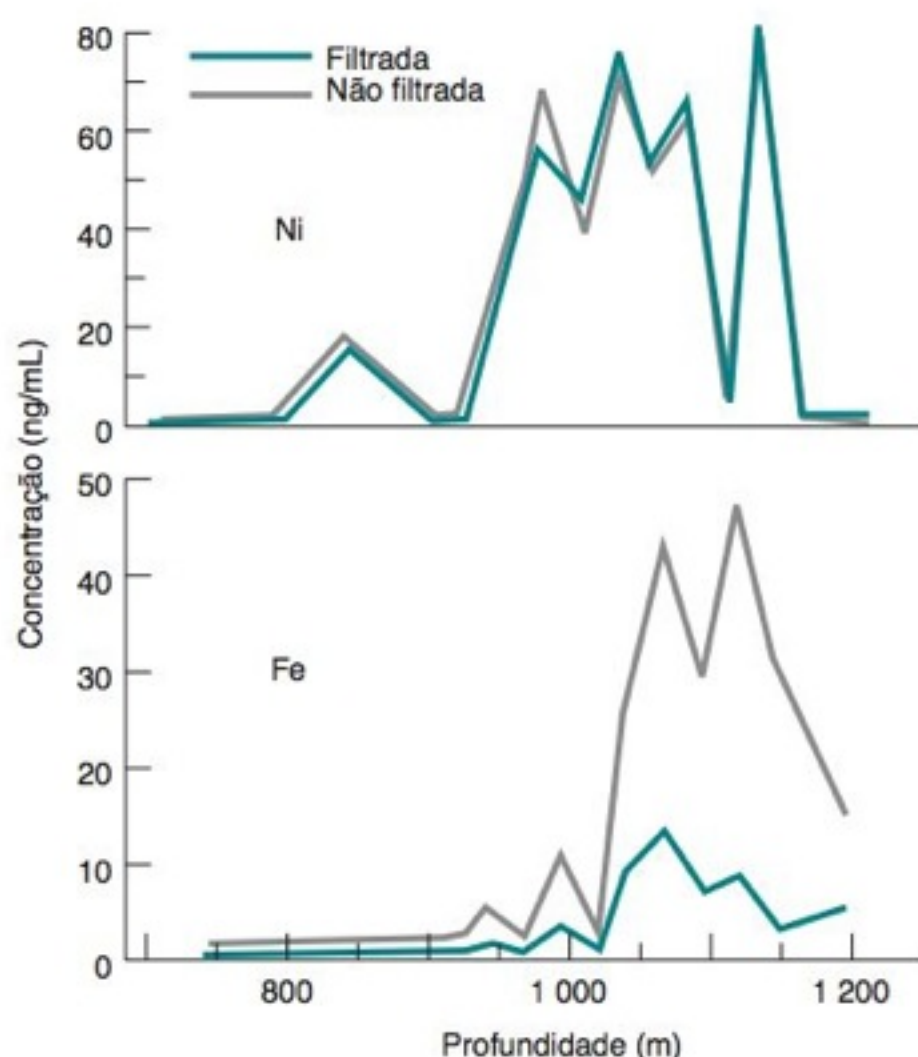
(d) Por que a detecção por espectrometria de massa forneceu apenas um pico principal?

(e) De que forma é empregado o padrão interno para a quantificação por meio da detecção por espectrometria de massa?

(f) Onde aparece a acrilamida- 2H_3 na detecção por absorvância no ultravioleta? E no monitoramento seletivo de reação na detecção por espectrometria de massa?

(g) Por que o método de espectrometria de massa fornece resultados quantitativos apesar de a retenção da acrilamida pela coluna de troca iônica não ser quantitativa e a eluição da acrilamida da coluna com 1 mL de água poder não ser quantitativa?

27-19. Vários metais presentes na água do mar podem ser pré-concentrados para análise pela coprecipitação com $Ga(OH)_3$. O volume de 200 μL de uma solução de HCl, contendo 50 μg de Ga^{3+} , é adicionado a 10,00 mL de água do mar. Quando o pH é elevado a 9,1, com NaOH, forma-se um precipitado gelatinoso. Após a centrifugação para comprimirmos o precipitado, a água é removida e o gel é lavado com água. A seguir, o gel é dissolvido em 50 μL de HNO_3 1 M e aspirado para dentro de um plasma acoplado indutivamente, para a análise de emissão atômica. O fator de pré-concentração é $10\text{ mL}/50\text{ }\mu L = 200$. A figura a seguir mostra as concentrações dos elementos na água do mar, em função da profundidade próxima a chaminés hidrotérmicas.



Perfil dos elementos na água do mar em função da profundidade, na proximidade de chaminés hidrotérmicas. [De T. Akagi e H. Haraguchi, "Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals Using 10 mL of Seawater by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Gallium Coprecipitation and Microsampling Technique", *Anal. Chem.* **1990**, 62, 81.]

(a) Qual o valor da razão atômica (Ga adicionado):(Ni na água do mar) para a amostra com a maior concentração de Ni?

(b) Os resultados representados pelas linhas mais claras foram obtidos com amostras de água do mar, que não foram filtradas antes da coprecipitação. As linhas escuras referem-se às amostras filtradas. Os resultados para o Ni não variam entre os dois processos, mas os resultados para o Fe variam. Explique qual o significado desta variação.

27-20. O titanato de bário, uma cerâmica usada em eletrônica, foi analisado pelo seguinte procedimento: foram colocados dentro de um cadinho de platina, 1,2 g de Na_2CO_3 e 0,8 g de $Na_2B_4O_7$, mais 0,3146 g de amostra desconhecida. Após a fusão a $1\ 000^\circ C$ em forno por 30 minutos, o sólido resfriado foi extraído com 50 mL de HCl 6 M, transferido para um balão volumétrico de 100 mL e diluído até a marca. Uma alíquota de 25,00 mL foi tratada com 5 mL de ácido tartárico a 15% (que complexa o Ti^{4+} sem precipitá-lo) e 25 mL de tampão de amônia, pH 9,5. A solução foi tratada com reagentes orgânicos que complexam o Ba^{2+} , e o complexo de Ba^{2+} foi extraído por CCl_4 . Após a acidificação (para liberar o Ba^{2+} de seu complexo orgânico), o Ba^{2+} foi extraído novamente em HCl 0,1 M. A amostra aquosa final foi tratada com tampão de amônia e azul de metiltimol (um indicador de íon metálico) e titulada com 32,49 mL de solução de EDTA 0,01144 M. Determine a porcentagem em peso de Ba presente na cerâmica.

27-21. O equilíbrio ácido-base do Cr(III) encontra-se resumidamente descrito no Problema 9-37. O Cr(VI) existe em solução aquosa, na forma do íon tetraédrico cromato, CrO_4^{2-} , amarelo, em valores de pH superiores a 6. Na faixa de pH entre 2 e 6, o Cr(VI) existe como uma mistura em equilíbrio do íon $HCrO_4^-$ e do íon dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, alaranjado. O Cr(VI) é considerado cancerígeno, mas o Cr(III) não é considerado perigoso. O procedimento descrito a seguir pode ser usado para determinações de Cr(VI) na poeira existente em locais de trabalho.

1. As partículas são coletadas, passando-se um volume conhecido de ar por um filtro de policloreto de vinila (PVC), com poros de 5 μm .
2. O filtro é colocado dentro de um tubo de centrifuga, conjuntamente com 10 mL de uma solução-tampão pH 8 ($(NH_4)_2SO_4$ 0,05 M/ NH_3 0,05 M). A mistura é agitada por ultrassom durante 30 min a $35^\circ C$ para extrair todo o Cr(VI) e o Cr(III) presentes para a solução.
3. Um volume medido do extrato é passado por uma coluna de troca aniônica "fortemente básica" (Tabela 25-1), na forma de Cl^- . Lava-se então a resina com água destilada. A fase líquida obtida, contendo o Cr(III) proveniente do extrato, é descartada.
4. O Cr(VI) é então eluído da coluna por meio de uma solução-tampão, pH 8, de $(NH_4)_2SO_4$ 0,5 M/ NH_3 0,05 M, e coletado em um frasco do tipo vial.
5. A solução de Cr(VI) eluída, é acidificada com HCl e tratada com uma solução de 1,5-difenilcarbazida, um reagente que forma um complexo colorido com o Cr(VI). A concentração do complexo pode ser determinada pelo valor de sua absorvância na região do visível.

(a) Quais são as espécies dominantes de Cr(VI) e de Cr(III) em pH 8?

(b) Por que usamos um trocador aniônico na etapa 3?

(c) Por que usamos um trocador iônico "fortemente básico" em vez de usarmos um trocador "fracamente básico"?

(d) Por que o Cr(VI) foi eluído na etapa 4 e não na etapa 3?

27-22. O aterro de lixo municipal, descrito no diagrama visto a seguir, foi monitorado para verificar se compostos tóxicos não contaminavam os reservatórios de água da cidade. Poços perfurados em 21 pontos diferentes foram monitorados durante um ano, e os poluentes foram observados apenas nos poços 8, 11, 12 e 13. O controle a cada mês, de todos os 21 poços, é muito caro. Sugira uma estratégia para usar *amostras múltiplas* (Boxe 0-1), feitas a partir de mais de um poço, de modo a reduzir os custos do processo de monitoramento. Como este esquema iria influenciar, para um determinado poço, o nível mínimo detectável de poluentes?



Diagrama do aterro municipal mostrando a localização dos poços usados para o monitoramento de águas subterrâneas. [Adaptado de P.-C. Li e R. Rajagopal, *Am. Environ. Lab.*, outubro 1994, p. 37.]

Capítulo 0

1. C. D. Keeling, "Rewards and Penalties of Monitoring the Earth," *Ann. Rev. Energy Environ.* **1998**, 23, 25–82. Este relato autobiográfico pode ser obtido gratuitamente em http://scrippsco2.ucsd.edu/publications/keeling_autobiography.pdf.
2. J. C. Orr et al., "Anthropogenic Ocean Acidification over the Twenty-first Century and Its Impact on Calcifying Organisms," *Nature* **2005**, 437, 681.
3. S. P. Beckett, *The Science of Chocolate*, 2nd ed. (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008); G. Tannenbaum, "Chocolate: A Marvelous Natural Product of Chemistry," *J. Chem. Ed.* **2004**, 81, 1131.
4. T. J. Wenzel, "A New Approach to Undergraduate Analytical Chemistry" *Anal. Chem.* **1995**, 67, 470A. Veja também T. J. Wenzel, "The Lecture as a Learning Device," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 817A; T. J. Wenzel, "Cooperative Student Activities as Learning Devices," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 293A; T. J. Wenzel, "Practical Tips for Cooperative Learning," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 359A; T. J. Wenzel, "Undergraduate Research as a Capstone Learning Experience," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 547A.
5. W. R. Kreiser and R. A. Martin, Jr., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1978**, 61, 1424; W. R. Kreiser and R. A. Martin, Jr., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1980**, 63, 591. Atualmente você encontraria muitas referências mais recentes sobre a cafeína.
6. Uma boa referência para muitos procedimentos analíticos bem testados, é W. Horwitz, *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 18th ed. (Gaithersburg, MD: AOAC International, 2007). Can be found from <http://my.aoc.org/scriptcontent/index.cfm>.
7. W. Frenesius, "The Position of the Analyst as Expert: Yesterday and Today," *Frenesius J. Anal. Chem.* **2000**, 368, 548.

Capítulo 1

1. J. R. de Laeter and H. S. Peiser, "A Century of Progress in the Sciences Due to Atomic Weight and Isotopic Composition Measurements," *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 375, 62.
2. *Reagent Chemicals*, 10th ed. (Washington, DC: American Chemical Society, 2008). <http://pubs.acs.org/reagents/index.html>.
3. R. W. Ramette, "In Support of Weight Titrations," *J. Chem. Ed.* **2004**, 81, 1715.
4. J. L. Sarmiento and N. Gruber, "Sinks for Anthropogenic Carbon," *Physics Today*, August 2002, p. 30.
5. U. Shahin, S.-M. Yi, R. D. Paode, and T. M. Holsen, "Long-Term Elemental Dry Deposition Fluxes Measured Around Lake Michigan," *Environ. Sci. Tech.* **2000**, 34, 1887.

Capítulo 2

1. V. Tsionsky, "The Quartz-Crystal Microbalance in an Undergraduate Laboratory Experiment," *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 1334, 1337, 1340.
2. Uma microbalança com cristal de GaPO_4 tem propriedades melhores do que com cristal de quartzo para medidas de temperaturas variáveis e de altas temperaturas. (J. W. Elam and M. J. Pellin, "GaPO₄ Sensors for Gravimetric Monitoring during Atomic Layer Deposition at High Temperature," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 3531.)
3. Um cantilever vibratório é 10^7 vezes mais sensível do que uma microbalança com cristal de quartzo e pode medir 1 fg (fg = femtograma = 10^{-15} g). (D. Maraldo, K. Rijal, G. Campbell, and R. Mutharasan, "Method for Label-Free Detection of Femtogram Quantities of Biologics in Flowing Liquid Samples," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2762.)
4. A variação de frequência para uma dada massa se dá de acordo com o quadrado da frequência de vibração. Um projeto cuidadoso e micromanipulações podem produzir um oscilador de quartzo de 62 MHz. Microbalanças de quartzo comerciais oscilam de 5 a 10 MHz. A sensibilidade à massa do oscilador customizado é no mínimo 38

vezes maior; $(62/10)^2 = 38$. (P. Kao, A. Patwardhan, D. Allara, and S. Tadigadapa, "Human Serum Albumin Adsorption Study on 62-MHz Miniaturized Quartz Gravimetric Sensors," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 5930.)

5. Excelente treinamento em técnicas básicas de laboratório está disponível em <http://jchemed.chem.wisc.edu/> and from www.academysavant.com.
6. R. J. Lewis, Sr., *Hazardous Chemicals Desk Reference*, 5th ed. (New York: Wiley, 2002); P. Patnaik, *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances*, 2nd ed. (New York: Wiley, 1999); G. Lunn and E. B. Sansone, *Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory* (New York: Wiley, 1994); e M. A. Armour, *Hazardous Laboratory Chemical Disposal Guide*, 2nd ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 1996).
7. Para recuperar ouro a partir de componentes eletrônicos, veja J. W. Hill and T. A. Lear, "Recovery of Gold from Electronic Scrap," *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 802. Para remover Hg de ouro, lave-o com uma mistura 1:1 de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,01 M e HNO_3 0,01 M veja T. Nomura and M. Fujisawa, "Electrolytic Determination of Mercury(II) in Water with a Piezoelectric Quartz Crystal," *Anal. Chem. Acta.* **1986**, 182, 267.
8. P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice* (New York: Oxford University Press, 1998); M. C. Cann and M. E. Connelly, *Real-World Cases in Green Chemistry* (Washington, DC: American Chemical Society, 2000); M. Lancaster, *Green Chemistry: An Introductory Text* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002); C. Baird and M. Cann, *Environmental Chemistry*, 3rd ed. (New York: W. H. Freeman and Company, 2005); J. E. Girard, *Principles of Environmental Chemistry* (Sudbury, MA: Bartlett, 2005); B. Braun, R. Charney, A. Clarens, J. Farrugia, C. Kitchens, C. Lisowski, D. Naistat, and A. O'Neil, *J. Chem. Ed.* **2006**, 83, 1126.
9. J. M. Bonicamp, "Weigh This Way," *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 476.
10. B. B. Johnson and J. D. Wells, "Cautions Concerning Electronic Analytical Balances," *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 86.
11. Para uma demonstração sobre empuxo, veja K. D. Pinkerton, "Sink or Swim: The Cartesian Diver," *J. Chem. Ed.* **2001**, 78, 200A (JCE Classroom Activity #33).
12. R. Batting and A. G. Williamson, "Single-Pan Balances, Buoyancy, and Gravity or 'A Mass of Confusion'" *J. Chem. Ed.* **1984**, 61, 51; J. E. Lewis and L. A. Woolf, "Air Buoyancy Corrections for Single-Pan Balances," *J. Chem. Ed.* **1971**, 48, 639; F. F. Cantwell, B. Kratochvil, and W. E. Harris, "Air Buoyancy Errors and the Optical Scale of a Constant-Load Balance," *Anal. Chem.* **1978**, 50, 1010; G. D. Chapman, "Weighing with Electronic Balances," National Research Council of Canada, Report NRCC 38659 (1996).
13. Massa específica do ar (g/L) = $(0,003\,485\,B - 0,001\,318\,v)/T$ em que B é a pressão barométrica (Pa), v é a pressão de vapor d'água no ar (Pa) e T a temperatura do ar (K).
14. U. Henriksson and J. C. Eriksson, "Thermodynamics of Capillary Rise: Why Is the Meniscus Curved?" *J. Chem. Ed.* **2004**, 81, 150.
15. Uma solução de limpeza é preparada dissolvendo-se 36 g de persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em 2,2 L de H_2SO_4 98% em massa. A solução deve ser estocada com uma tampa que não esteja bem apertada (H. M. Stahr, W. Hyde, and L. Sigler, "Oxidizing Acid Baths – without Chromate Hazards," *Anal. Chem.* **1982**, 54, 1456A). Adicione, a cada semana, um pouco de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, de modo a manter o poder oxidante da solução. O frasco não deve estar fortemente arrolhado, evitando-se assim o acúmulo de produtos gasosos (P. S. Surdhar, "Laboratory Hazard," *Anal. Chem.* **1992**, 64, 310A). A solução comercial EOSULF (que contém EDTA e um detergente sulfonado) é uma alternativa interessante para removermos depósitos de proteínas ou de lipídeos de vidrarias de laboratório. (P. L. Manske, T. M. Stimpfel, and E. L. Gershey, "A Less Hazardous Chromic Acid Substitute for Cleaning Glassware," *J. Chem. Ed.* **1990**, 67, A280.) Outra poderosa solução oxidante de limpeza, denominada "solução piranha", é uma mistura 1:1 (vol/vol) de H_2O_2 30% em peso mais H_2SO_4 98% em massa.

16. W. B. Guenther, "Supertitrations: High-Precision Methods," *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 1097; D. D. Siemer, S. D. Reeder, and M. A. Wade, "Syringe Buret Adaptor," *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 467.
17. M. M. Singh, C. McGowan, Z. Szafran, and R. M. Pike, "A Modified Microburet for Microscale Titration," *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 371; "A Comparative Study of Microscale and Standard Burets," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 625.
18. D. R. Burfield and G. Hefter, "Oven Drying of Volumetric Glassware," *J. Chem. Ed.* **1987**, 64, 1054.
19. R. H. Obenauf and N. Kocherlakota, "Identifying Contamination in Trace Metal Laboratories," *Spectroscopy Applications Supplement*, March 2006, p. 12.
20. W. Vaccaro, "Minimizing Liquid Delivery Risk: Operators as Sources of Error," *Am. Lab. News Ed.* September 2007, p. 16; A. B. Carle, "Minimizing Liquid Delivery Risk: Barometric Pressure and Thermal Disequilibrium," *Am. Lab. News Ed.* January 2008, p. 8.
21. K. J. Albert, "Minimizing Liquid Delivery Risk: Automated Liquid Handlers as Sources of Error," *Am. Lab. News Ed.* June/July 2007, p. 8.
22. M. Connors, and R. Curtis, "Pipetting Error," *Am. Lab. News Ed.* June 1999, p. 20; *ibid.* December 1999, p. 12; R. H. Curtis and G. Rodrigues, *ibid.* February 2004, p. 12.
23. R. Curtis, "Minimizing Liquid Delivery Risk: Pipets as Sources of Error," *Am. Lab. News Ed.* March 2007, p. 8.
24. B. Kratochvil, and N. Motkosky, "Precision and Accuracy of Mechanical-Action Micropipets," *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1064. Um conjunto de materiais para a calibração colorimétrica de micropipetas pode ser adquirido de Artel, Inc., Westbrook, ME, www.artel-usa.com/.
25. E. J. Billo, *Microsoft Excel for Chemists*, 2nd ed. (New York: Wiley, 2001); R. de Levie, *How to Use Excel® in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis* (Cambridge: Cambridge University Press, 2001); E. J. Billo, *Excel for Scientists and Engineers: Numerical Methods* (New York: Wiley, 2007); R. de Levie, *Advanced Excel for Scientific: Data Analysis*, 2nd ed. (Oxford: Oxford University Press, 2008).
26. D. Boher, P. Cícero do Nascimento, P. Martins, and P. Binotto, "Availability of Aluminum from Glass on an Al Form Ion Exchanger in the Presence of Complexing and Amino Acids," *Anal. Chem. Acta* **2002**, 459, 267.

Capítulo 3

1. Um catálogo de Materiais de Referência-Padrão pode ser obtido a partir de SRMINFO@enh.nist.gov. Materiais de Referência Europeus estão disponíveis em <http://www.erm-crm.org>.
2. J. R. Taylor, *An Introduction to Error Analysis*, 2nd ed. (Sausalito, CA: University Science Books, 1997). Um livro de leitura muito agradável.
3. Tratamentos sobre propagação de incerteza que podem ser lidos com facilidade e que vão além do que podemos abordar neste livro incluem B. Wampfler, M. Rösslein, and H. Felber, "The New Measurement Concept Explained by Using an Introductory Example," *J. Chem. Ed.* **2006**, 83, 1382; EURACHEM/CITAG Guide CG 4, *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements*, 2nd ed. <http://www.measurementuncertainty.org/um/QUAM2000-1.pdf>; *The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty*, <http://physics.nist.gov/cuu/>.
4. P. De Bièvre, S. Valkiers, and P. D. P. Taylor, "The Importance of Avogadro's Constant for Amount-of-Substance Measurements," *Frenesijs J. Anal. Chem.* **1998**, 361, 227.

Capítulo 4

1. Excelentes fontes sobre estatística aplicada a química são D. B. Hibbert and J. J. Gooding, *Data Analysis for Chemistry* (Oxford: Oxford University Press, 2006); J. C. Miller and J. N. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5th ed. (Harlow, UK: Pearson Prentice Hall, 2005); e P. C. Meier e R. E. Zünd, *Statistical Methods in Analytical Chemistry*, 2nd ed. New York: Wiley, 2000).
2. L. H. Keith, W. Crummett, J. Deegan, Jr., R. A. Libby, J. K. Taylor, and G. Wentler, "Principles of Environmental Analysis," *Anal. Chem.* **1983**, 55, 2210.

3. Quando $t_{\text{calculado}}$ pela Equação 4-8 é menor do que o t_{tabelado} , concluímos que as duas médias não são estatisticamente (significativamente) diferentes no intervalo de confiança escolhido. Esse teste não fornece o intervalo de confiança no qual as médias são iguais. O teste TOST fornece uma maneira de mostrar que duas médias são equivalentes. Veja S. E. Lewis, and J. E. Lewis, "The Same or Not the Same: Equivalence as an Issue in Educational Research," *J. Chem. Ed.* **2005**, 82, 1408, e G. B. Limentani, M. C. Ringo, F. Ye, M. L. Bergquist, and E. O. McSorley, "Beyond the t -Test: Statistical Equivalence Testing," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 221A.
4. *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/prc/section3/prc31.htm>. A Equação 4-9a é chamada de aproximação de Welch-Satterthwaite.
5. S. A. Lee, R. K. Ross, and M. C. Pike, "An Overview of Menopausal Oestrogen-Progestin Hormone Therapy and Breast Cancer Risk," *Br. J. Cancer* **2005**, 92, 2049.
6. Para uma abordagem compreensível do ajuste por mínimos quadrados de curvas não lineares, incluindo a análise de incerteza, veja J. Tellinghuisen, "Understanding Least Squares through Monte Carlo Calculations," *J. Chem. Ed.* **2005**, 82, 157; P. Ogren, B. Davis, and N. Guy, "Curve Fitting, Confidence Intervals and Correlations, and Monte Carlo Visualizations for Multilinear Problems in Chemistry: A General Spreadsheet Approach," *J. Chem. Ed.* **2001**, 78, 827; veja também D. C. Harris, "Nonlinear Least-Squares Curve Fitting with Microsoft Excel Solver," *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 119; C. Salter and R. de Levie, "Nonlinear Fits of Standard Curves: A Simple Route to Uncertainties in Unknowns," *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 268; R. de Levie, "Estimating Parameter Precision in Nonlinear Least Squares with Excel's Solver," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 1594; S. E. Feller, and C. F. Blach, "Error Estimates for Fitted Parameters," *J. Chem. Ed.* **2001**, 78, 409; R. de Levie, "When, Why, and How to Use Weighted Least Squares," *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 10; P. J. Ogren and J. R. Norton, "Applying a Simple Linear Least-Squares Algorithm to Data with Uncertainties in Both Variables," *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, A130.
7. Neste livro, é feito o gráfico da resposta analítica no eixo y contra a concentração no eixo x . A curva de calibração inversa (y = concentração, x = resposta) é dita fornecer uma estimativa menos tendenciosa da concentração a partir da resposta medida. A vantagem da calibração inversa aumenta quando o ruído na resposta aumenta. Há casos, como em algumas medidas espectrofotométricas, nos quais a incerteza na resposta (absorbância) é menor do que a incerteza na concentração. Nesses casos, você deve representar graficamente a resposta no eixo x e a concentração no eixo y . Veja J. Tellinghuisen, "Inverse vs Classical Calibration for Small Data Sets," *Frenesijs J. Anal. Chem.* **2000**, 368, 585; V. Centner, D. L. Massart, and S. de Jong, "Inverse Calibration Predicts Better Than Classical Calibration," *Frenesijs J. Anal. Chem.* **1998**, 361, 2; D. Grienschnig, "Relation Between Prediction Errors of Inverse and Classical Calibration," *Frenesijs J. Anal. Chem.* **2000**, 367, 497.
8. K. Danzer and L. A. Currie, "Guidelines for Calibration in Analytical Chemistry," *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 993.
9. C. Salter, "Error Analysis Using the Variance-Covariance Matrix," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 1239. A Equação 8 de Slater é equivalente a Equação 4-27, embora isto não seja óbvio.
10. N. J. Lawrik and C. P. Weisel, "Concentration of Volatile Organic Compounds in the Passenger Compartments of Automobiles," *Environ. Sci. Tech.* **1996**, 30, 810.

Capítulo 5

1. C. Hogue, "Ferretting Out Erroneous Data," *Chem. Eng. News*, 1 April 2002, p. 49.
2. D. B. Hibbert, *Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory* (Oxford: Oxford University Press, 2007); W. Funk, V. Dammann, and G. Donnevert, *Quality Assurance in Analytical Chemistry* (Hoboken, NJ: Wiley, 2006); B. W. Wenclawiak, M. Koch, and E. Hadjicostas, eds., *Quality Assurance in Analytical Chemistry* (Heidelberg: Springer-Verlag, 2004); E. Mullins, *Statistics for the Quality Control Chemistry Laboratory* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2003); P. Quevauviller, *Quality Assurance for Water Analysis* (Chichester: Wiley, 2002); M. Valcárcel, *Principles of Analytical Chemistry* (Berlin: Springer-Verlag, 2000).

3. K. M. Phillips, K. Y. Patterson, A. S. Rasor, J. Exler, D. B. Haytowitz, J. M. Holden, and P. R. Pehrsson, "Quality-Control Material in the USDA National Food and Nutrient Analysis Program," *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 384, 1341.
4. C. C. Chan, H. Lam, Y. C. Lee, X.-M. Zhang, eds., *Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification* (New York: Wiley, 2004); J. M. Green, "A Practical Guide to Analytical Method Validation," *Anal. Chem.* **1996**, 68, 305A; M. E. Swartz, and I. S. Krull, "Validation of Bioanalytical Methods — Highlights of FDA's Guidance," *LCGC* **2003**, 21, 136; J. D. Orr, I. S. Krull, and M. E. Swartz, "Validation of Impurity Methods," *LCGC* **2003**, 21, 626 and 1146.
5. R. de Levie, "Two Linear Correlation Coefficients," *J. Chem. Ed.* **2003**, 80, 1030.
6. W. Horwitz, L. R. Kamps, and K. W. Boyer, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1980**, 63, 1344; W. Horwitz, "Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Foods and Drugs," *Anal. Chem.* **1982**, 54, 67A; P. Hall and B. Selinger, "A Statistical Justification Relating Interlaboratory Coefficients of Variation with Concentration Levels," *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1465; R. Albert and W. Horwitz, "A Heuristic Derivation of the Horwitz Curve," *Anal. Chem.* **1997**, 69, 789.
7. J. Vial and A. Jardy, "Experimental Comparison of the Different Approaches to Estimate LOD and LOQ of an HPLC Method," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 2672; G. L. Long and J. D. Winefordner, "Limit of Detection," *Anal. Chem.* **1983**, 55, 713A; W. R. Porter, "Proper Statistical Evaluation of Calibration Data," *Anal. Chem.* **1983**, 55, 1290A; S. Geiß and J. W. Einmax, "Comparison of Detection Limits in Environmental Analysis," *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 370, 673; M. E. Zorn, R. D. Gibbons, and W. C. Sonzogni, "Evaluation of Approximate Methods For Calculating the Limit of Detection and Limit of Quantitation," *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 2291; J. D. Burdge, D. L. MacTaggart, and S. O. Farwell, "Realistic Detection Limits from Confidence Bands," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 434.
8. O procedimento descrito no livro conduzindo a Equação 5-5 é o mais recomendado para a determinação do limite de detecção. Se você não tem determinações repetidas do branco e da amostra em baixa concentração, mas você tem uma curva de calibração linear tal como a da Figura 4-13, você pode usar os parâmetros dos mínimos quadrados para estimar um limite de detecção para o analito em um nível de confiança desejado. A fórmula vista a seguir vem da ISO 11843-2:2000 (Organização Internacional para Padronização, Genebra, www.iso.org). Admita que você mediu I padrões de calibração (incluindo o branco), com J repetições em cada concentração. A seguir você fez K medidas repetidas da amostra desconhecida. O limite de detecção é

$$\text{Limite de detecção} = \frac{2ts_y}{m} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \times J} + \frac{\bar{x}^2}{J \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{A})$$

em que s_y é o desvio-padrão de y (Equação 4-20), m é o coeficiente angular (Equação 4-16) e \bar{x} é o valor médio de x para os padrões (incluindo o branco). O t de Student é selecionado da Tabela 4-2 para $(I \times J) - 2$ graus de liberdade. O topo das colunas na Tabela 4-2 é para uma distribuição bicaudal. A equação dá a concentração do analito que levará com uma probabilidade $(1 - \beta)$ a conclusão que a concentração do analito na amostra desconhecida é maior do que o branco. Para confiança de 95%, $\beta = 0,05$. Neste caso, selecionamos t da coluna correspondente a 90% de confiança. Para confiança de 99%, $\beta = 0,01$, e você seleciona t da coluna correspondente a 98% de confiança.

Exemplo: Considere os dados de calibração no Problema 4-33, para os quais $m = 869,1 \text{ mV/\% v/v}$, $s_y = 18,05 \text{ mV}$, $\bar{x} = 0,544\%$ em volume, e $\sum (x_i - \bar{x})^2 = 2,878\%$ em volume.

Existem sete pontos de calibração, incluindo o branco, de modo que $I = 7$ e o número de graus de liberdade é $= 7 - 2 = 5$. Existe uma medida em cada concentração de calibração, de modo que $J = 1$. Existem quatro medidas repetidas da amostra desconhecida, assim, $K = 4$. Admita que desejamos um limite de detecção no nível de confiança de 99%. Portanto, selecionamos $t = 3,365$ a partir da Tabela 4-2 para 98% de confiança e 5 graus de liberdade.

$$\begin{aligned} \text{Limite de detecção} &= \frac{2(3,365)(18,05 \text{ mV})}{(869,1 \text{ mV/vol\%})} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{7 \times 1} + \frac{(0,544 \text{ vol\%})^2}{(1)(2,878 \text{ vol\%})^2}} \\ &= (0,140) \sqrt{0,250 + 0,143 + 0,0357} = 0,092 \text{ vol\%} \end{aligned}$$

Se forem feitas mais medidas repetidas da amostra desconhecida, o primeiro termo na raiz quadrada torna-se menor e o limite de detecção diminuirá.

9. M. Bader, "A Systematic Approach to Standard Addition Methods in Instrumental Analysis," *J. Chem. Ed.* **1980**, 57, 703.
10. W. R. Kelly, B. S. MacDonald, and W. F. Guthrie, "Gravimetric Approach to the Standard Addition Method in Instrumental Analysis," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 6154.
11. G. R. Bruce and P. S. Gill, "Estimates of Precision in a Standard Additions Analysis," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 805.
12. R. G. Brereton, *Applied Chemometrics for Scientists* (Chichester: Wiley, 2007); M. Otto, *Chemometrics* (Wenheim: Wiley-VCH, 2007); D. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 5th ed., (New York: Wiley, 2001); C. F. Wu and M. Hamada, *Experiments: Planning, Analysis, and Parameter Design Optimization* (New York: Wiley, 2000); M. Anderson and P. Whitcomb, *DoE Simplified: Practical Tools for Effective Experimentation* (Portland, OR: Productivity, Inc., 2000); G. E. P. Box, W. G. Hunter, and J. S. Hunter, *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design Data Analysis and Model Building* (New York: Wiley, 1978); R. S. Strange, "Introduction to Experimental Design for Chemists," *J. Chem. Ed.* **1990**, 67, 113; J. M. Gozálviz and J. C. García-Díaz, "Mixture Design Experiments Applied to the Formulation of Colorant Solutions," *J. Chem. Ed.* **2006**, 83, 647.
13. S. N. Deming and S. L. Morgan, "Simplex Optimization of Variables in Analytical Chemistry," *Anal. Chem.* **1973**, 45, 278A; D. J. Leggett, "Instrumental Simplex Optimization," *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 707; S. Srijaranai, R. Burakhan, T. Khammeng, and R. L. Deming, "Use of the Simplex Method to Optimize the Mobile Phase for the Micellar Chromatographic Separation of Inorganic Anions," *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 145; D. Betteridge, A. P. Wade, and A. G. Howard, "Reflections on the Modified Simplex," *Talanta* **1985**, 32, 709, 723.
14. P. de B. Harrington, E. Kolbrich, and J. Cline, "Experimental Design and Multiplexed Modeling Using Titrimetry and Spreadsheets," *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 863.
15. J. A. Day, M. Montes-Bayón, A. P. Vonderheide, and J. A. Caruso, "A Study of Method Robustness for Arsenic Speciation in Drinking Water Samples by Anion Exchange HPLC-ICP-MS," *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 373, 664.
16. X. Zhao and C. D. Metcalf, "Characterizing and Compensating for Matrix Effects Using Atmospheric Pressure Chemical Ionization Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry: Analysis of Neutral Pharmaceutical in Municipal Wastewater," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 2010.

Capítulo 6

1. D. P. Sheer and D. C. Harris, "Acidity Control in the North Branch Potomac," *J. Water Pollution Control Federation* **1982**, 54, 1441.
2. R. E. Weston, Jr., "Climate Change and Its Effect on Coral Reefs," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 1574.
3. P. D. Thacker, "Global Warming's Other Effects on the Oceans," *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 10A.
4. J. K. Baird, "A Generalized Statement of the Law of Mass Action," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 1146; R. de Levie, "What's in a Name?" *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 610.
5. Para dados termodinâmicos, veja N. Jacobson, "Use of Tabulated Thermochemical Data for Pure Compounds," *J. Chem. Ed.* **2001**, 78, 814; <http://webbook.nist.gov/chemistry/> e <http://www.crct.polymtl.ca/fact/websites.htm>; M. W. Chase, Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4th ed; *J. Phys. Chem. Ref. Data: Monograph 9* (New York: American Chemical Society and American Physical Society, 1998).
6. A solubilidade, para a maioria dos compostos iônicos, aumenta com a temperatura, apesar do calor-padrão de dissolução (ΔH°) ser negativo para cerca da metade desses compostos. Discussões sobre esta contradição aparente podem ser encontradas em G. M. Bodner, "On the Misuse of Le Châtelier's Principle for the Prediction of the Temperature Dependence of the Solubility of Salts," *J. Chem. Ed.* **1980**, 57, 117 e R. S. Treptow, "Le Châtelier's Principle Applied to the Temperature Dependence of Solubility," *J. Chem. Ed.* **1984**, 61, 499.

7. A. K. Sawyer, "Solubility and K_{sp} of Calcium Sulfate: A General Chemistry Laboratory Experiment," *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 416.
8. Um livro realmente bom para se ler a respeito da solubilidade e de todos os tipos de cálculos de equilíbrio é W. B. Guenther, *Unified Equilibrium Calculations* (New York: Wiley, 1991).
9. E. Koubek, "Demonstration of the Common Ion Effect," *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 155.
10. Para várias excelentes demonstrações químicas, veja B. Z. Shakhshiri, *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry* (Madison, WI: University of Wisconsin Press, 1983–1992), 4 volumes. Veja também L. E. Summerlin and J. L. Ealy, Jr., *Chemical Demonstrations: A Sourcebook for Teachers*, 2nd ed. (Washington, DC: American Chemical Society, 1988).
11. Uma demonstração da precipitação seletiva por adição de Pb^{2+} a uma solução contendo os íons CO_3^{2-} e I^- é descrita por T. P. Chirpich, "A Simple, Vivid Demonstration of Selective Precipitation," *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 359.
12. Demonstrações em sala de aula de equilíbrios complexos: A. R. Johnson, T. M. McQueen, and K. T. Rodolfa, "Species Distribution Diagrams in the Copper-Ammonia System," *J. Chem. Ed.* **2005**, 82, 408.
13. Um banco de dados contendo constantes de equilíbrio criticamente selecionadas é encontrado em R. M. Smith, A. E. Martell, and R. J. Motekaitis, *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database 46* (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2001). A medida de constantes de equilíbrio é descrita em A. Martell and R. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants* (New York: VCH Publishers, 1992); K. A. Connors, *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability* (New York: Wiley, 1987); e D. J. Leggett, ed., *Computational Methods for the Determination of Formation Constants* (New York: Plenum Press, 1985).
14. P. A. Giguère, "The Great Fallacy of the H^+ Ion," *J. Chem. Ed.* **1979**, 56, 571; P. A. Giguère and S. Turrell, "The nature of Hydrofluoric Acid: A Spectroscopic Study of the Proton-Transfer Complex, $H_3O^+ \cdot F^-$," *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5473.
15. Z. Xie, R. Bau, and C. A. Reed, "A Crystalline $[H_3O]^+$ Hydronium Salt with a Weakly Coordinating Anion," *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5403.
16. F. A. Cotton, C. K. Fair, G. E. Lewis, G. N. Mott, K. K. Ross, A. J. Schultz, and J. M. Williams, "X-Ray and Neutron Diffraction Studies of $[V(H_2O)_6][H_3O_2][CF_3SO_3]_4$," *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5319.
17. J. M. Headrick, E. G. Diken, R. W. Walters, N. I. Hammer, R. A. Christie, J. Cui, E. M. Myshakin, M. A. Duncan, M. A. Johnson, and K. D. Jordan, "Spectral Signatures of Hydrated Proton Vibration in Water Clusters," *Science* **2005**, 308, 1765.
18. S. Wei, Z. Chi, and A. W. Castleman, Jr., "Mixed Cluster Ions as a Structure Probe: Experimental Evidence for Clathrate Structure of $(H_2O)_{20}H^+$ and $(H_2O)_{21}H^+$," *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 3268.
19. K. Abu-Dari, K. N. Raymond, and D. P. Freyberg, "The Bihydroxide $(H_3O_2)^-$ Anion," *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3688.
20. W. B. Jensen, "The Symbol for pH," *J. Chem. Ed.* **2004**, 81, 21.
21. V. Buch, A. Milet, R. Vácha, P. Jungwirth, and J. P. Devlin, "Water Surface Is Acidic," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 7342.
22. D. K. Nordstrom, C. N. Alpers, C. J. Ptacek, and D. W. Blowes, "Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California," *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 254.
23. Para uma fonte de CO_2 , veja S.-J. Kang and E.-H. Ryu, "Carbon Dioxide Fountain," *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 1671. Para fontes de NH_3 , veja N. C. Thomas, S. Faulk, and R. Sullivan, "A Hand-Held Ammonia Fountain," *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 1063; M. D. Alexander, "The Ammonia Smoke Fountain," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 210; N. C. Thomas, "A Chemiluminescent Ammonia Fountain," *J. Chem. Ed.* **1990**, 67, 339 e N. Steadman, "Ammonia Fountain Improvements," *J. Chem. Ed.* **1992**, 66, 764.
24. L. M. Schwartz, "Ion-pair Complexation in Moderately Strong Aqueous Acids," *J. Chem. Ed.* **1995**, 72, 823. Embora não esteja "livre", o H_3O^+ em pares iônicos com ânions, como o $CF_3CO_2^-$ e o $CCl_3CO_2^-$, parece participar da condutância iônica (R. I. Gelb and J. S. Alper, "Anomalous Conductance in Electrolyte Solutions," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1322).
25. Z. Tian, B. Chan, M. B. Sullivan, L. Radon, and S. R. Kass, "Lithium Monoxide Anion: A Ground-State Triplet with the Strongest Base to Date," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 7647.
26. S. J. Hawkes, "All Positive Ions Give Acid Solutions in Water," *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, 516.
27. M. Kern, "The Hydration of Carbon Dioxide," *J. Chem. Ed.* **1960**, 37, 14. Grandes demonstrações com CO_2 , incluindo o uso da anidrase carbônica, são descritas por A. Bell, "Every Year Begins a Millennium," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 1098.
28. J. A. Tossell, " H_2CO_3 and Its Oligomers: Structures, Stabilities, Vibrational and NMR Spectra, and Acidities," *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5961.

Capítulo 7

1. H. Ohtaki and T. Radnal, "Structure and Dynamics of Hydrated Ions," *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1157.
2. A. G. Sharpe, "The Solvation of Halide Ions and Its Chemical Significance," *J. Chem. Ed.* **1990**, 67, 309.
3. E. R. Nightingale, Jr., "Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions," *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1381.
4. K. H. Stern and E. S. Amis, "Ionic Size," *Chem. Rev.* **1959**, 59, 1.
5. D. R. Driscoll, "Invitation to Enquiry: The Fe^{3+}/CNS^- Equilibrium," *J. Chem. Ed.* **1979**, 56, 603.
6. S. J. Hawkes, "Salts are Mostly NOT Ionized," *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, 421; S. O. Russo and G. I. H. Hanania, "Ion Association, Solubilities, and Reduction Potentials in Aqueous Solution," *J. Chem. Ed.* **1989**, 66, 148.
7. K. S. Pitzer, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 1991); B. S. Krumgalz, R. Pogorelskii, A. Sokolov, and K. S. Pitzer, "Volumetric Ion Interaction Parameters for Single-Solute Aqueous Electrolyte Solutions at Various Temperatures," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2000**, 29, 1123.
8. J. Kielland, "Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions," *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 1675.
9. R. E. Weston, Jr., "Climate Change and Its Effect on Coral Reefs," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 1574.
10. R. A. Feely, C. L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, J. Kleypas, V. J. Fabry, and F. J. Millero, "Impact of Anthropogenic CO_2 of the $CaCO_3$ System in the Oceans," *Science* **2004**, 305, 362.
11. Para mais informações a respeito de cálculos de equilíbrio, veja W. B. Guenther, *Unified Equilibrium Calculations* (New York: Wiley, 1991); J. N. Butler, *Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations* (New York: Wiley, 1998); e M. Meloun, *Computation of Solution Equilibria* (New York: Wiley, 1988). Para um programa de computador para cálculo de equilíbrio, veja <http://www.micromath.com/> e <http://www.acadsoft.co.uk/>
12. E. Koort, P. Gans, K. Herodes, V. Pihl, and I. Leito, "Acidity Constants in Different Media ($I = 0$ and $I = 0.1$ M KCl) from the Uncertainty Perspective," *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 1124.

Capítulo 8

1. R. Schmid and A. M. Miah, "The Strength of the Hydrohalic Acids," *J. Chem. Ed.* **2001**, 78, 116.
2. T. F. Young, L. F. Maranville, and H. M. Smith, "Raman Spectral Investigations of Ionic Equilibria in Solutions of Strong Electrolytes" in W. J. Hamer, ed., *The Structure of Electrolytic Solutions* (New York: Wiley, 1959).
3. E. S. Shamay, V. Buch, M. Parrinello, and G. L. Richmond, "At the Water's Edge: Nitric Acid as a Weak Acid," *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12910.
4. Constantes de dissociação ácida não são capazes de nos informar quais os prótons que se dissociam em cada etapa. As considerações para o fosfato de piridoxal vêm a partir da espectroscopia de ressonância nuclear magnética (B. Szpoganicz and A. E. Martell, "Thermodynamic and Microscopic Equilibrium Constants of Pyridoxal 5'-Phosphate," *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5513).
5. Para uma abordagem de tratamento alternativo, veja H. L. Pardue, I. N. Odeh, and T. M. Tesfai, "Unified Approximations: A New Approach

for Monoprotic Weak Acid-Base Equilibria," *J. Chem. Ed.* **2004**, *81*, 1367.

6. R. T. da Rocha, I. G. R. Gutz, and C. L. do Lago, "A Low-Cost and High-Performance Conductivity Meter," *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 572; G. Berenato and D. F. Maynard, "A Simple Audio Conductivity Device," *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 415; S. K. S. Zawacky, "A Cheap, Semiquantitative Hand-Held Conductivity Tester," *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 728; T. R. Rettich, "An Inexpensive and Easily Constructed Device for Quantitative Conductivity Experiments," *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 168; e D. A. Katz and C. Willis, "Two Safe Student Conductivity Apparatus," *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 330.

7. L. R. Kuch, R. D. Godec, P. P. Kosenka, and J. W. Birks, "High-Precision Conductometric Detector for the Measurement of Atmospheric CO₂," *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4678.

8. M. C. Bonneau, "The Chemistry of Fabric Reactive Dyes," *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 724.

9. H. N. Po and N. M. Senozan, "The Henderson-Hasselbalch Equation: Its History and Limitations," *J. Chem. Ed.* **2001**, *78*, 1499; R. de Levie, "The Henderson-Hasselbalch Equation: Its History and Limitations," *J. Chem. Ed.* **2003**, *80*, 146.

10. F. B. Dutton and G. Gordon em H. N. Alyea and F. B. Dutton, eds., *Tested Demonstrations in Chemistry*, 6th ed. (Easton, PA: Journal of Chemical Education, 1965), p. 147; R. L. Barret, "The Formaldehyde Clock Reaction," *J. Chem. Ed.* **1955**, *32*, 78. Veja também J. J. Fortman and J. A. Schreier, "Some Modified Two-Colors Formaldehyde Clock Salutes For Schools with Colors of Gold and Green or Gold end Red," *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 324; M. G. Burnett, "The Mechanism of the Formaldehyde Clock Reaction," *J. Chem. Ed.* **1982**, *59*, 160; e P. Warneck, "The Formaldehyde-Sulfate Clock Reaction Revisited," *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 334.

11. Muitas outras reações relógio são descritas na literatura. Para um resumo, veja A. P. Oliveira and R. B. Faria, "The Chlorate-Iodine Clock Reaction," *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18022.

12. O reagente sólido conhecido como bissulfito de sódio (NaHSO₃) não é aparentemente o sólido no frasco de reagente, que é na realidade o metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅) (D. Tudela, "Solid NaHSO₃ Does Not Exist," *J. Chem. Ed.* **2000**, *77*, 830; veja também H. D. B. Jenkins and D. Tudela, "New Methods to Estimate Lattice Energies: Application to Bisulfite and Metabisulfite," *J. Chem. Ed.* **2003**, *80*, 1482). O NaHSO₃ é produzido quando se dissolve o Na₂S₂O₅ em água. O frasco de reagente que utilizamos para a reação relógio com formaldeído é rotulado como "bissulfito de sódio", mas sem a fórmula química. O rótulo indica um "teor de SO₂ de pelo menos 58,5%". O NaHSO₃ puro equivale a 61,56% de SO₂ em massa e o Na₂S₂O₅ puro equivale a 67,40% em massa de SO₂.

13. J. B. Early, A. R. Negron, J. Stephens, R. Stauffer, and S. D. Furrow, "The Glyoxal Clock Reaction," *J. Chem. Ed.* **2007**, *84*, 1965.

14. E. T. Urbansky and M. R. Schock, "Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity," *J. Chem. Ed.* **2000**, *77*, 1640.

Capítulo 9

1. B. J. Bozlee, M. Janebo, and G. Jahn, "A Simplified Model to Predict the Effect of Increasing Atmospheric CO₂ on Carbonate Chemistry in the Ocean," *J. Chem. Ed.* **2008**, *85*, 213.

2. P. D. Thacker, "Global Warming's Other Effects on the Oceans," *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 10A.

3. R. E. Weston, Jr., "Climate Change and Its Effect on Coral Reefs," *J. Chem. Ed.* **2000**, *77*, 1574.

4. J. C. Orr, V. J. Fabry, O. Aumont, L. Bopp, S. C. Doney, R. A. Feely, A. Gnanadesikan, N. Gruber, A. Ishida, F. Joos, R. M. Key, K. Lindsay, E. Maier-Reimer, R. Matear, P. Monfray, A. Mouchet, R. G. Najjar, G.-K. Plattner, K. B. Rodgers, C. L. Sabine, J. L. Sarmiento, R. Schlitzer, R. D. Slater, I. J. Totterdell, M.-F. Weirig, Y. Yamanaka, and A. Yool, "Anthropogenic Ocean Acidification over the Twenty-first Century and Its Impact on Calcifying Organisms," *Nature* **2005**, *437*, 681.

5. M. D. Iglesias-Rodriguez, P. R. Halloran, R. E. M. Rickaby, I. R. Hall, E. Colmenero-Hidalgo, J. R. Gittins, D. R. H. Green, T. Tyrrell, S. J. Gibbs, P. von Dassow, E. Rehm, E. V. Armbrust, and K. P. Boessenkool, "Phytoplankton Calcification in a High-CO₂ World," *Science* **2008**, *320*, 336.

6. P. G. Daniele, A. De Robertis, C. De Stefano, S. Sammartano, and C. Rigano, "Na⁺, K⁺, and Ca²⁺ Complexes of Low Molecular Weight Ligands in Aqueous Solution," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2353.

7. Experimento sobre a acidez da superfície de um sólido: L. Tribe and B. C. Barja, "Adsorption of Phosphate on Geothite," *J. Chem. Ed.* **2004**, *81*, 1624.

8. Experimento sobre pH de carga zero: M. Davranche, S. Lacour, F. Bordas, and J. C. Bollinger, "Determination of the Surface Chemical Properties of Natural Solids," *J. Chem. Ed.* **2003**, *80*, 76.

9. W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. (New York: Wiley, 1996), pp. 343-348; F. J. Millero, "Thermodynamics of the Carbon Dioxide System in the Oceans," *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 661; Termodinâmica do dióxido de carbono oceânico: <http://cdiac.esd.ornl.gov/oceans/glodap/cther.htm>.

Capítulo 10

1. B. Mörnstan, K.-G. Wahlund, and B. Jönsson, "Potentiometric Acid-Base Titration of a Colloidal Solution," *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 5037. Para a titulação de superfícies inteiras de células, veja I. Sokolov, D. S. Smith, G. S. Henderson, Y. A. Gorby, and F. G. Ferris, "Cell Surface Electrochemical Heterogeneity of the Fe(III)-Reducing Bacteria *Shewanella putrefaciens*," *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 41.

2. Um método para medida da carga total de uma proteína, quando ela se liga a íons diferentes é descrito por M. K. Menon and A. L. Zydney, "Measurement of Protein Charge and Ion Binding Using Capillary Electrophoresis," *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 1581.

3. M. J. Ondrechem, J. G. Clifton, and D. Ringe, "THEMATICS: A Simple Computational Predictor of Enzyme Function from Structure," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 12473.

4. A. G. Dickson, <http://andrew.ucsd.edu/co2qc/handbook/sop03.pdf>.

5. T. R. Martz, A. G. Dickson, and M. D. DeGrandpre, "Tracer Monitored Titrations: Measurement of Total Alkalinity," *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 1817.

6. K. R. Williams, "Automatic Titrators in the Analytical and Physical Chemistry Laboratories," *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 1133; K. L. Headrick, T. K. Davies, and A. N. Haegele, "A Simple Laboratory-Constructed Automatic Titrator," *J. Chem. Ed.* **2000**, *77*, 389.

7. M. Inoue and Q. Fernando, "Effect of Dissolved CO₂ on Gran Plots," *J. Chem. Ed.* **2001**, *78*, 1132; G. Gran, "Equivalence Volumes in Potentiometric Titrations," *Anal. Chem. Acta* **1998**, *206*, 111; F. J. C. Rossotti and H. Rossotti, "Potentiometric Titrations Using Gran Plots," *J. Chem. Ed.* **1965**, *42*, 375; L. M. Schwartz, "Uncertainty of a Titration Equivalence Point," *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 879; L. M. Schwartz, "Advances in Acid-Base Gran Plot Methodology," *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, 947.

8. M. Rigobello-Masini and J. C. Masini, "Applications of Modified Gran Functions and Derivative Methods to Potentiometric Acid Titration Studies of the Distribution of Inorganic Carbon Species in Cultivation Medium of Marine Microalgae," *Anal. Chem. Acta* **2001**, *448*, 239.

9. G. Papanastasiou and I. Ziogas, "Simultaneous Determination of Equivalence Volumes and Acid Dissociation Constants from Potentiometric Titration Data," *Talanta* **1995**, *42*, 827.

10. G. Wittke, "Reactions of Phenolphthalein at Various pH Values," *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 239.

11. Demonstrações com o indicador universal (uma mistura de indicadores com muitas variações de cor) estão descritas em J. T. Riley, "Flashy Solutions," *J. Chem. Ed.* **1977**, *54*, 29.

12. T. A. Canada, L. R. Allain, D. B. Beach, and Z. Xue, "High-Acidity Determination in Salt-Containing Acids by Optical Sensors," *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 2535.

13. D. Farcasiu and A. Ghenciu, "Acidity Functions from ¹³C-NMR," *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10901.

14. B. Hammouti, H. Oudda, A. El Maslout, and A. Benayada, "A Sensor for the In Situ Determination of Acidity Levels in Concentrated Sulfuric Acid," *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *365*, 310. Para o uso de eletrodos de vidro para medidas de pH tão baixas quanto -4, veja D. K. Nordstrom, C. N. Alpers, C. J. Ptacek, and D. W.

Blowes, "Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California," *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 254.

15. M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K.-C. Kim, and C. A. Reed, "The Strongest Isolable Acid," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5352; A. Avelar, F. S. Tham, and C. A. Reed, "Superacidity of Boron Acids $H_2(B_{12}X_{12})$ ($X = Cl, Br$)," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3491.

16. R. A. Butler and R. G. Bates, "Double Potassium Salt of Sulfosalicylic Acid in Acidimetry and pH Control," *Anal. Chem.* **1976**, 48, 1669.

17. O bórax com o tempo forma um pentaidrato: R. Naumann, C. Alexander-Weber, and F. G. K. Baucke, "Limited Stability of the pH Reference Material Sodium Tetraborate Decahydrate ("Borax")," *Frenesius J. Anal. Chem.* **1994**, 350, 119.

18. Instruções para o uso e purificação de padrões primários podem ser encontradas nos seguintes livros: J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook* (New York: McGraw-Hill, 1995), pp. 3-28 to 3-30; J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery, and J. Mendham, *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th ed. (Essex: Longman, 1978), pp. 296-306; I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, Vol. 2 (New York: Wiley-Interscience, 1947).

19. A. A. Smith, "Consumption of Base by Glassware," *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 85; G. Perera and R. H. Doremus, "Dissolution Rates of Commercial Soda-Lime and Pyrex Borosilicate Glasses," *J. Am. Ceramic Soc.* **1991**, 74, 1554.

20. D. Lee, "Plant Linked to Pet Deaths Had History of Polluting," *Los Angeles Times*, 9 May 2007, p. C1; B. Puschner, R. H. Poppenga, L. J. Lowestine, M. S. Filigenzi, and P. A. Pesavento, "Assessment of Melamine and Cyanuric Acid Toxicity in Cats," *J. Vet. Diagn. Invest.* **2007**, 19, 616.

21. D. Lee and A. Goldman, "Anguished Chinese Flood Hospitals," *Los Angeles Times*, 19 September 2008, p. A3; R. M. Baum, *Chem. Eng. News*, 13 October 2008, p. 3. Em dezembro de 2008, o governo chinês estimou que 294.000 bebês tinham ficado doentes.

22. J. J. Urh, "Protein Testing Enters the 21st Century: Innovative Protein Analyzer Not Affected by Melamine," *Am. Lab.* October 2008, p. 18.

23. A digestão de Kjeldahl captura nitrogênios provenientes de aminas ($-NR_2$) ou amidas ($-C(=O)NR_2$) (em que R pode ser H ou um grupo orgânico), mas não o nitrogênio não oxidado, como o presente nos grupos nitro ($-NO_2$) ou azo ($-N=N-$), que tem de ser primeiramente reduzido a aminas ou amidas.

24. W. Maher, F. Krikowa, D. Wruck, H. Louie, T. Nguyen, and W. Y. Huang, "Determination of Total Phosphorus and Nitrogen in Turbid Waters by Oxidation with Alkaline Potassium Peroxodisulfate," *Anal. Chim. Acta* **2002**, 463, 283.

25. Uma alternativa ao uso do HCl padrão é a utilização de ácido bórico aquoso a ~4% em massa. Este reagente captura a amônia como borato de amônio, que pode ser titulado com ácido-padrão. (F. M. Scales and A. P. Harrison, "Boric Acid Modification of the Kjeldahl Method for Crop and Soil Analysis," *J. Ind. Eng. Chem.* **1920**, 12, 350.)

26. <http://www.epa.gov/grtlakes/lmmb/methods/tknalr2.pdf>
<http://www.flowinjection.com/methods/tkn.aspx>.

27. J. S. Fritz, *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents* (Boston: Allyn and Bacon, 1973); J. Kucharsky and L. Safarik, *Titrations in Non-Aqueous Solvents* (New York: Elsevier, 1963); W. Huber, *Titrations in Nonaqueous Solvents* (New York: Academic Press, 1967); I. Gyenes, *Titration in Non-Aqueous Media* (Princeton, NJ: Van Nostrand, 1967).

28. S. P. Porras, "Capillary Zone Electrophoresis of Some Extremely Weak Bases in Acetonitrile," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 5061.

29. R. de Levie, "A General Simulator for Acid-Base Titrations," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 987; R. de Levie, "Explicit Expressions of the General Form of the Titration Curve in Terms of Concentration," *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 209; R. de Levie, "General Expressions for Acid-Base Titrations of Arbitrary Mixtures," *Anal. Chem.* **1996**, 68, 585; R. de Levie, *Principles of Quantitative Chemical Analysis* (New York: McGraw-Hill, 1997); J. Burnett and W. A. Burns, "Using a Spreadsheet to Fit Experimental pH Titration Data to a Theoretical Expression: Estimation of Analyte Concentration and K_a ," *J. Chem. Ed.* **2006**, 83, 1190.

30. C. Salter and D. L. Langhus, "The Chemistry of Swimming Pool Maintenance," *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 1124.

31. P. Ballinger and F. A. Long, "Acid Ionization Constants of Alcohols," *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 795.

Capítulo 11

1. R. MacKinnon, "Potassium Channels and the Atomic Basis of Selective Ion Conduction," (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4265.

2. W. D. Bedsworth and D. L. Sedlak, "Sources and Environmental Fate of Strongly Complexed Nickel in Estuarine Waters," *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 926; B. Nowack, "Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents," *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 4009.

3. D. T. Haworth, "Some Linguistic Details on Chelation," *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 47.

4. Demonstração em sala de aula: D. C. Bowman, "A Colorful Look at the Chelate Effect," *J. Chem. Ed.* **2006**, 83, 1158.

5. O efeito de quelação é atribuído frequentemente a uma variação de entropia favorável para ligação multidentada. Entretanto, trabalhos recentes não dão suporte a esta explicação: V. Vallet, U. Wahlgren, and I. Grenthe, "Chelate Effect and Thermodynamics of Metal Complex Formation in Solution; A Quantum Chemical Study," *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14941.

6. Z. Hou, K. N. Raymond, B. O'Sullivan, T. W. Esker, and T. Nishio, "Microbial Macrocyclic Dihydroxamate Chelating Agents," *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6630. A ferrioxamina encontrada no oceano nas concentrações de 0,1 a 10 pM é presumivelmente excretada pelos micro-organismos para possibilitar que eles acumulem o escasso ferro a partir do oceano. (E. Mawji, M. Gledhill, J. A. Milton, G. A. Tarran, S. Ussher, A. Thompson, G. A. Wolff, P. J. Worsfold, and E. P. Achterberg, "Hydroxamate Siderophores: Occurrence and Importance in the Atlantic Ocean," *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 8675.)

7. N. F. Olivieri and G. M. Brittenham, "Iron-Chelating Therapy and the Treatment of Thalassemia," *Blood* **1997**, 89, 739.

8. E. J. Neufeld, "Oral Chelators Deferasirox and Deferiprone for transfusional Iron Overload in Thalassemia Major: New Data, New Questions," *Blood* **2006**, 107, 3436; K. Farmaki, "Reversal of Complications Following Intensive Combined Chelation in Beta Thalassemia Major Patients," Abstract LB4, 49th American Society of Hematology Annual Meeting, Atlanta, GA, December 2007.

9. R. J. Abergel, E. G. Moore, R. K. Strong, and K. N. Raymond, "Microbial Evasion of the Immune System: Structural Modifications of Enterobactin Impair Siderocalin Recognition," *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10998.

10. J. Künemeyer, L. Terborg, S. Nowak, L. Telgmann, F. Tokmak, B. K. Krämer, A. Günsel, G. A. Wiesmüller, J. Waldeck, C. Bremer, and U. Karst, "Analysis of the Contrast Agent Magnevist and Its Transmetalation Products in Blood Plasma by Capillary Electrophoresis/Electrospray Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **2009**, 81, 3600.

11. W. J. Blaedel and H. T. Knigh, "Purification and Properties of Disodium Salt of Ethylenediaminetetraacetic Acid as Primary Standard," *Anal. Chem.* **1954**, 26, 741.

12. R. L. Barnett and V. A. Uchtman, "Crystal Structures of $Ca(CaEDTA) \cdot 7H_2O$ and $NaCaNTA$," *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2674.

13. P. Lindqvist-Reis, C. Apostolidis, J. Rebizant, A. Morgenstern, R. Klenze, O. Walter, T. Fanghänel, and R. G. Haire, "The Structures and Optical Spectra of Hydrated Transplutonium Ions in the Solid State and in Solution," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 919; S. Skanthakumar, M. R. Antonio, R. E. Wilson, and L. Soderholm, "The Curium Aqua Ion," *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3485.

14. S. G. John, C. E. Ruggiero, L. E. Hersman, C.-S. Tung, and M. P. Neu, "Siderophore Mediated Plutonium Accumulation by *Microbacterium flavescens*," *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 2942.

15. J. N. Mathur, P. Thakur, C. J. Dodge, and G. R. Choppin, "Coordination Modes in the Formation of the Ternary Am(III), Cm(III), and Eu(III) Complexes with EDTA and NTA," *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8026.

16. Uma referência completa para a teoria sobre as curvas de titulação com EDTA é A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry* (New York: Wiley, 1963).

17. Para discussão do equilíbrio entre metais e ligantes, com inúmeros exemplos, veja P. Letkeman, "Computer-Modeling of Metal

Speciation in Human Blood Serum," *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, 165; A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, I. González, and J. G. Ibanez, "Predominance-Zone Diagrams in Solution Chemistry," *J. Chem. Ed.* **1995**, 72, 1099; e A. Bianchi and E. Garcia-España, "Use of Calculated Species Distribution Diagrams to Analyze Thermodynamic Selectivity," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 1727.

18. W. N. Perara and G. Hefter, "Mononuclear Cyano- and Hydroxo-Complexes of Iron(III)," *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5917.

19. S. Tandy, K. Bossart, R. Mueller, J. Ritschel, L. Hauser, R. Schulin, and B. Nowack, "Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents," *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 937; B. Kos and D. Leštan, "Induced Phytoextraction/Soil Washing of Lead Using Biodegradable Chelate and Permeable Barriers," *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 624; S. V. Sahi, N. L. Bryant, N. C. Sharma, and S. R. Singh, "Characterization of a Lead Hyperaccumulator Shrub," *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 4676.

20. B. Nowack, R. Schulin, and B. H. Robinson, "Critical Assessment of Chelant-Enhanced Metal Phytoextraction," *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 5225.

21. G. Schwarzenbach and H. Flaschka, *Complexometric Titrations*, H. M. N. H. Irving, trans. (London: Methuen, 1969); H. A. Flaschka, *EDTA Titrations* (New York: Pergamon Press, 1959); J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook* (New York: McGraw-Hill, 1995); A. E. Martell and R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solution* (New York: Plenum Press, 1996).

22. Títulos indiretas de cátions monovalentes com EDTA são descritas por I. M. Yurist, M. M. Talmud, and P. M. Zaitzev, "Complexometric Determination of Monovalent Metals," *J. Anal. Chem. USSR* **1987**, 42, 911.

23. D. P. S. Rathore, P. K. Bhargava, M. Kumar, and R. K. Talra, "Indicators for the Titrimetric Determination of Ca and Total Ca + Mg with EDTA," *Anal. Chem. Acta* **1993**, 81, 173.

24. H. Bao, "Purifying Barite for Oxygen Isotope Measurement by Dissolution and Reprecipitation in a Chelating Solution," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 304.

25. T. Darjaa, K. Yamada, N. Sato, T. Fujino, and Y. Waseda, "Determination of Sulfur in Metal Sulfides by Bromine Water-CCl₄ Oxidative Dissolution and Modified EDTA Titration," *J. Anal. Chem.* **1998**, 361, 442.

Capítulo 12

1. J. Gorman in *Science News*, 9 September 2000, p. 165.

2. R. F. Wright et al. "Recovery of Acidified European Surface Waters," *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 64A.

3. Os livros que melhor explicam os cálculos de equilíbrio incluem W. B. Guenther, *Unified Equilibrium Calculations* (New York: Wiley, 1991); J. N. Butler, *Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations* (New York: Wiley, 1998); e M. Meloun, *Computation of Solution Equilibria* (New York: Wiley, 1988). Para software que faz cálculos de equilíbrio em sistemas complexos, veja <http://www.micromath.com/> e <http://www.acadsoft.co.uk/>

4. R. G. Bates, *Determination of pH*, 2nd ed. (New York: Wiley, 1973), p. 86 é uma referência fundamental sobre pH. A incerteza do pH de padrões primários pode ser maior do que ±0,006 em temperaturas diferentes de 25°C.

5. Excel pode ser usado para resolver simultaneamente as equações de duas concentrações desconhecidas: R. de Levie, "How to Compute Labile Metal-Ligand Equilibria," *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 136.

6. R. B. Martin, "Aluminum: A Neurotoxic Product of Acid Rain," *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 204.

7. R. Jugdaohsingh, M. M. Campbell, R. P. H. Thompson, C. R. McCrohan, K. N. White, and J. J. Powell, "Mucus Secretion by the Freshwater Snail *Lymnaea stagnalis* Limits Aluminum Concentrations of the Aqueous Environment," *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 2591; M. Ravichandran, G. R. Aiken, M. M. Reddy, and J. N. Ryan, "Enhanced Dissolution on Cinnabar (Mercury Sulfide) by Dissolved Organic Matter Isolated from the Florida Everglades," *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 3305; S. Sauvé, M. McBride, and W. Hendershot, "Lead Phosphate Solubility in Water and Soil Suspensions," *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 388.

8. A nossa abordagem é semelhante a de J. L. Guíñón, J. Garcia-Antón, and V. Pérez-Herranz, "Spreadsheet Techniques for Evaluating the Solubility of Sparingly Soluble Salts of Weak Acids," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 1157.

9. A. Kraft, "Determination of the pK_a of Multiprotic, Weak Acids by Analyzing Potentiometric Acid-Base Titration Data with Difference Plots," *J. Chem. Ed.* **2003**, 80, 554.

10. G. B. Kauffman, "Niels Bjerrum: A Centennial Evaluation," *J. Chem. Ed.* **1980**, 57, 779, 863.

11. A Tabela 6-1 dá pK_w = 13,995 em μ = 0 a 25°C. A expressão de K_w para a qual este valor se aplica é dada em termos de molalidades, m:

$$K_w = \frac{m_{H^+} \gamma_{H^+} m_{OH^-} \gamma_{OH^-}}{A_{H_2O}} = 10^{-13,995}$$

Nós queremos calcular K_w para KCl 0,1 M. O fator para converter molalidade em molaridade, quando KCl é 0,1 M, é 0,994 na Tabela 12-1-1A de H. S. Harned and B. B. Owen, *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, 3rd ed. (New York: Reinhold, 1958), p. 725. O fator γ_{H⁺}γ_{OH⁻}/A_{H₂O} é 0,626 em KCl 0,10 M, interpolado a partir da Tabela 15-2-1A de Harned e Owen, p. 752. K_w é o produto entre as concentrações [H⁺] e [OH⁻]:

$$[H^+][OH^-] = \frac{m_{H^+}(0,994)\gamma_{H^+}m_{OH^-}(0,994)\gamma_{OH^-}}{A_{H_2O}} \frac{A_{H_2O}}{\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}} = 10^{-13,995}(0,994^2)\left(\frac{1}{0,626}\right) = 10^{-13,797}$$

Capítulo 13

1. Tratamentos gerais de eletroquímica: A. Hamnett, C. H. Hamann, and W. Vielstich, *Electrochemistry* (New York: Wiley, 1998); Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis* (New York: Ellis Horwood, 1994); C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry* (Oxford: Oxford University Press, 1993); e H. B. Oldham and J. C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science* (San Diego: Academic Press, 1993).

2. K. Rajeshwar and J. G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry* (San Diego: Academic Press, 1997).

3. N. J. Tao, "Measurement and Control of Single Molecule Conductance," *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3260; N. Tao, "Electrochemical Fabrication of Metallic Quantum Wires," *J. Chem. Ed.* **2005**, 82, 720; S. Lindsay, "Single-Molecule Electronic Measurements with Metal Electrodes," *J. Chem. Ed.* **2005**, 82, 727; R. A. Wassel and C. B. Gorman, "Establishing the Molecular Basis for Molecular Electronics," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5120.

4. T. Morita and S. Lindsay, "Determination of Single Molecule Conductances of Alkanedithiols by Conducting-Atomic Force Microscopy with Large Gold Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7262.

5. L. W. P. Shen, M.-D. Fu, W.-H. Tseng, J.-Y. Yu, S.-H. Wu, C.-J. Ku, C.-H. Chen, and S.-M. Peng, "Conductance and Stochastic Switching of Ligand-Supported Linear Chains of Metal Atoms," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5814.

6. S. Weinberg, *The Discovery of Subatomic Particles* (Cambridge: Cambridge University Press, 2003), pp. 13–16. Um maravilhoso livro escrito por um ganhador do Prêmio Nobel.

7. M. J. Smith, A. M. Fonseca, and M. M. Silva, "The Lead-Lead Oxide Secondary Cell as a Teaching Resource," *J. Chem. Ed.* **2009**, 86, 357; M. J. Smith and C. A. Vincent, "Structure and Content of Some Primary Batteries," *J. Chem. Ed.* **2001**, 78, 519; R. S. Treptow, "The Lead-Acid Battery: Its Voltage in Theory and in Practice," *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 334; M. J. Smith and C. A. Vincent, "Why Do Some Batteries Last Longer Than Others?" *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 851; M. Tamez and J. H. Yu, "Aluminum-Air Battery," *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 1936A; H. Goto, H. Yoneyama, F. Togashi, R. Ohta, A. Tsujimoto, E. Kita, K. Ohshima, and D. Resenberg, "Preparation of Conducting Polymers by Electrochemical Methods and Demonstrations of a Polymer Battery," *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 1067.

8. O. Zerbinati, A Direct Methanol Fuel Cell," *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 829; J. M. Ogden, "Hydrogen: The Fuel of the Future," *Physics Today*, April 2002, p. 69.

9. P. Krause and J. Manion, "A Novel Approach To Teaching Electrochemical Principles," *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, 354.
10. L. P. Silverman and B. B. Bunn, "The World's Longest Human Salt Bridge," *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 309.
11. Demonstrações em sala de aula: J. D. Ciparick, "Half Cell Reactions: Do Students Ever See Them?" *J. Chem. Ed.* **1991**, 68, 347; P.-O. Eggen, T. Grønneberg, and L. Kvittengen, "Small-Scale and Low-Cost Galvanic Cells," *J. Chem. Ed.* **2006**, 83, 1201.
12. A. W. von Smolinski, C. E. Moore, and B. Jaselskis, "The Choice of the Hydrogen Electrode as the Base for the Electromotive Series" em *Electrochemistry Past and Present*, ACS Symposium Series 390, J. T. Stock and M. V. Orna, eds. (Washington, DC: American Chemical Society, 1989), Chap. 9.
13. H. Frieser, "Enhanced Latimer Potential Diagrams Via Spreadsheets," *J. Chem. Ed.* **1994**, 71, 786.
14. A. Arévalo and G. Pastor, "Verification of the Nernst Equation and Determination of a Standard Electrode Potential," *J. Chem. Ed.* **1985**, 62, 882.
15. Para uma demonstração em sala de aula, em que uma pilha funciona como uma sonda química, veja R. H. Anderson, "An Expanded Silver Ion Equilibria Demonstration: Including Use of the Nernst Equation and Calculation of Nine Equilibrium Constants," *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 940.
16. Estrutura do ácido deidroascórbico: R. C. Kerber, "'As Simple as Possible, But Not Simpler' — The Case of Dehydroascorbic Acid," *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 1237.
17. J. E. Walker, "ATP Synthesis by Rotary Catalysis (Nobel lecture)," *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2309; P. D. Boyer, "Energy, Life, and ATP (Nobel Lecture)," *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2297; W. S. Allison, "F₁-ATPase," *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 819.
18. Para um problema de equilíbrio mais complexo, baseado no diagrama de Latimer do bromo, veja T. Michalowski, "Calculation of pH and Potential *E* for Bromine Aqueous Solution," *J. Chem. Ed.* **1994**, 71, 560.
19. K. T. Jacob, K. P. Jayadevan, and Y. Waseda, "Electrochemical Determination of the Gibbs Energy of Formation of MgAl₂O₄," *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81, 209.
20. J. T. Stock, "Einar Biilman (1873-1946): pH Determination Made Easy," *J. Chem. Ed.* **1989**, 66, 910.
21. A pilha neste problema não fornece resultados exatos devido ao potencial de junção presente em cada junção líquida (Seção 14-3). Uma pilha sem junções líquidas é descrita por P. A. Rock, "Electrochemical Double Cells," *J. Chem. Ed.* **1975**, 52, 787.

Capítulo 14

1. S. P. Kounaves, M. H. Hecht, S. J. West, J.-M. Morookian, S. M. M. Young, R. Quinn, P. Grunthaner, X. Wen, M. Weilert, C. A. Cable, A. Fisher, K. Gospodinova, J. Kapit, S. Strohle, P.-C. Hsu, B. C. Clark, D. W. Ming, and P. H. Smith, "The 2007 Mars Scout Lander MECA Wet Chemistry Laboratory," *J. Geophys. Res.* **2009**, 113, E00A19.
2. Aspectos práticos para a construção de eletrodos são discutidos em D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts, Jr., *Electrochemistry for Chemists*, 2nd ed. (New York: Wiley, 1995); G. A. East and M. A. del Valle, "Easy-to-Make Ag/AgCl Reference Electrode," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 97.
3. Uma demonstração de potenciometria (ou uma experiência de Química Geral em microescala), com um eletrodo de prata, é descrita por D. W. Brooks, D. Epp, and H. B. Brooks, "Small-Scale Potentiometry and Silver One-Pot Reactions," *J. Chem. Ed.* **1995**, 72, A162.
4. D. Dobčnik, J. Stergulec, and S. Gomišček, "Preparation of an Iodide Ion-Selective Electrode by Chemical Treatment of a Silver Wire," *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 354, 494.
5. I. R. Epstein and J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos* (New York: Oxford University Press, 1998); I. R. Epstein, K. Kustin, P. De Kepper, and M. Orbán, *Scientific American*, March 1993, p. 112; e H. Degn, "Oscillating Chemical Reactions in Homogeneous Phase," *J. Chem. Ed.* **1972**, 49, 302.
6. Mecanismos de reações oscilantes são discutidos por O. Benini, R. Cervellati, and P. Fetto, "The BZ Reaction: Experimental and Model Studies in the Physical Chemistry Laboratory," *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, 865; R. J. Field and F. W. Schneider, "Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics," *J. Chem. Ed.* **1989**, 66, 195; R. M. Noyes, "Some Models of Chemical Oscillators," *J. Chem. Ed.* **1989**, 66, 190; P. Ruoff, M. Varga, and E. Körös, "How Bromate Oscillators Are Controlled," *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 326; M. M. C. Ferriera, W. C. Ferriera, Jr., A. C. S. Lino, and M. E. G. Porto, "Uncovering Oscillations, Complexity, and Chaos in Chemical Kinetics Using *Mathematica*," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 861; G. Schmitz, L. Kolar-Anić, S. Anić, and Z. Čupić, "The Illustration of Multistability," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 1502.
7. H. E. Prypsztejn, "Chemiluminescent Oscillating Demonstrations: The Chemical Buoy, The Lighting Wave, and the Ghostly Cylinder," *J. Chem. Ed.* **2005**, 82, 53; D. Kolb, "Overhead Projector Demonstrations," *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 1004; R. J. Field, "A Reaction Periodic in Time and Space," *J. Chem. Ed.* **1972**, 49, 308; J. N. Demas and D. Diemente, "An Oscillating Chemical Reaction with a Luminescent Indicator," *J. Chem. Ed.* **1973**, 50, 357; J. F. Lefelholz, "The Color Blind Traffic Light," *J. Chem. Ed.* **1972**, 49, 312; P. Aroca, Jr., and R. Aroca, "Chemical Oscillations: A Microcomputer-Controlled Experiment," *J. Chem. Ed.* **1987**, 64, 1017; J. Amrehn, P. Resch, and F. W. Schneider, "Oscillating Chemiluminescence with Luminol in the Continuous Flow Stirred Tank Reactor," *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3318; D. Avnir, "Chemically Induced Pulsations of Interfaces: The Mercury Beating Heart," *J. Chem. Ed.* **1989**, 66, 211; K. Yoshikawa, S. Nakata, M. Yamanaka, and T. Waki, "Amusement with a Salt-Water Oscillator," *J. Chem. Ed.* **1989**, 66, 205; L. J. Soltzberg, M. M. Boucher, D. M. Crane, and S. S. Pazar, "Far from Equilibrium — The Flashback Oscillator," *J. Chem. Ed.* **1987**, 64, 1043; S. M. Kaushik, Z. Yuan, and R. M. Noyes, "A Simple Demonstration of a Gas Evolution Oscillator," *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 76; R. F. Melka, G. Olsen, L. Beavers, and J. A. Draeger, "The Kinetics of Oscillating Reactions," *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 596; J. M. Merino, "A Simple Continuous-Flow Stirred-Tank Reactor for the Demonstration and Investigation of Oscillating Reactions," *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 754.
8. T. Kappes and P. C. Hauser, "A Simple Supplementary Offset Device for Data Acquisition Systems," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 1429.
9. [Br⁻] também sofre oscilações neste experimento. Para um oscilador da [I⁻], veja T. S. Briggs and W. C. Rauscher, "A Oscillating Iodine Clock," *J. Chem. Ed.* **1973**, 50, 496.
10. E. Bakker, P. Bühlmann, and E. Pretsch, "Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes," *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3083; *ibid.* **1998**, 98, 1593.
11. C. E. Moore, B. Jaselskis, and A. von Smolinski, "Development of the Glass Electrode," in *Electrochemistry, Past and Present*, ACS Symposium Series 390, J. T. Stock and M. V. Orna, eds. (Washington, DC: American Chemical Society, 1989), Chap. 19.
12. B. Jaselskis, C. E. Moore, and A. von Smolinski, "Development of the pH Meter," in *Electrochemistry, Past and Present*, ACS Symposium Series 390, J. T. Stock and M. V. Orna, eds. (Washington, DC: American Chemical Society, 1989), Chap. 18.
13. R. P. Buck, S. Rondinini, A. K. Covington, F. G. K. Baucke, C. M. A. Bret, M. F. Camoes, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer, and G. S. Wilson, "Measurement of pH. Definitions, Standards, and Procedures," *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 2169; B. Lunelli and F. Scagnolari, "pH Basics," *J. Chem. Ed.* **2009**, 86, 246.
14. L. M. Goss, "A Demonstration of Acid Rain and Lake Acidification Wet Deposition of Sulfur Dioxide," *J. Chem. Ed.* **2003**, 80, 39.
15. J. A. Lynch, V. C. Bowersox, and J. W. Grimm, "Acid Rain Reduced in Eastern United States," *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 940; R. E. Baumgardner, Jr., T. F. Lavery, C. M. Rogers, and S. S. Isil, "Estimates of the Atmospheric Deposition of Sulfur and Nitrogen Species: Clean Air Status and Trends Network, 1990-2000," *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 2614; www.epa.gov/acidrain
16. W. F. Koch, G. Marinenko, and R. C. Paule, "An Interlaboratory Test of pH Measurements in Rainwater," *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1986**, 91, 23.
17. Eletrodos com junção livre de difusão são projetados para minimizar os potenciais de junção. A junção consiste em um tubo

capilar de Teflon contendo eletrólito que é renovado periodicamente através de uma seringa.

18. Espectrofotometria com indicadores ácido-base é uma outra maneira de se medir o pH de águas naturais com baixa força iônica. (C. R. French, J. J. Carr, E. M. Dougherty, L. A. K. Eidson, J. C. Reynolds, and M. D. DeGrandpre, "Spectrophotometric pH Measurements of Flashwater," *Anal. Chim. Acta* **2002**, 753, 13.)

19. O eletrodo de referência no eletrodo combinado de Ross é $\text{Pt}|\text{I}_2, \text{I}^-$. Este eletrodo é considerado como apresentando uma precisão e exatidão maiores que a dos eletrodos convencionais de pH (R. C. Metcalf, *Analyst* **1987**, 112, 1573).

20. A. N. Bezbaruah and T. C. Zhang, "Fabrication of Anodically Electrodeposited Iridium Oxide Film pH Microelectrodes for Microenvironmental Studies," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 5726. Eletrodos de óxido de irídio são comercialmente disponíveis ou podem ser preparados por métodos tais como aqueles descritos por J.-P. Ndobobo-Epoy, E. Lesniewska, and J.-P. Guicquero, "Nano-pH Sensor for the Study of Reactive Materials," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 7560 or R.-G. Du, R.-G. Hu, R.-S. Huang, and C.-J. Lin, "In Situ Measurement of Cl^- Concentrations and pH at the Reinforcing Steel/Concrete Interface by Combination Sensors," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 3179.

21. L. W. Niedrach, "Electrodes for Potential Measurements in Aqueous Systems at High Temperatures and Pressures," *Angew. Chem.* **1987**, 26, 161.

22. História dos eletrodos íon-seletivos: M. S. Frant, "Where Did Ion Selective Electrodes Come From?" *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 159; J. Ruzicka, "The Seventies: Golden Age for Ion Selective Electrodes," *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 167; T. S. Light, "Industrial Use and Applications of Ion Selective Electrodes," *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 171; e C. C. Young, "Evolution of Blood Chemistry Analyzers Based on Ion Selective Electrodes," *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 177; R. P. Buch and E. Lindner, "Tracing the History of Selective Ion Sensors," *Anal. Chem.* **2001**, 73, 88A.

23. E. Bakker and E. Pretsch, "Modern Potentiometry," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5660.

24. E. Bakker and E. Pretsch, "The New Wave of Ion-Selective Electrodes," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 420A.

25. Para íons interferentes X com carga diferente da do íon primário A, você encontrará na literatura a equação empírica incorreta de Nicolsky-Eisenman:

$$E = \text{constante} \pm \frac{0,05916}{z_A} \log \left[\mathcal{A}_A + \sum_X K_{A,X}^{\text{Pot}} \mathcal{A}_X^{(z_A/z_X)} \right]$$

em que z_A é a carga do íon primário A e z_X é a carga do íon interferente X. Esta equação não deve ser usada. (Y. Umezawa, K. Umezawa, and H. Sato, "Selectivity Coefficients for Ion-Selective Electrodes: Recommended Methods for Reporting $K_{A,X}^{\text{Pot}}$ Values," *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 507.) Equações corretas para os íons interferentes com cargas diferentes das do íon primário são complicadas. Você encontra essas equações em E. Bakker, R. Meruva, E. Pretsch, and M. Meyerhoff, "Selectivity of Polymer Membrane-Based Ion-Selective Electrodes: Self-Consistent Model Describing the Potentiometric Response in Mixed Ion Solution of Different Charge," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 3021; e N. Nägele, E. Bakker, and E. Pretsch, "General Description of the Simultaneous Response of Potentiometric Ionophore-Based Sensors to Ions of Different Charge," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 1041.

26. E. Bakker, E. Pretsch, and P. Bühlmann, "Selectivity of Potentiometric Ion Sensors," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1127; E. Bakker, "Determination of Unbiased Selectivity Coefficients of Neutral Carrier-Based Cation-Selective Electrodes," *Anal. Chem.* **1997**, 69, 1061.

27. Y. Umezawa, K. Umezawa, and H. Sato, "Selectivity Coefficients for Ion-Selective Electrodes: Recommended Methods for Reporting $K_{A,X}^{\text{Pot}}$ Values," *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 507.

28. K. Ren, "Selectivity Problems of Membrane Ion-Selective Electrodes," *Frenesiuss J. Anal. Chem.* **1999**, 365, 389.

29. M. H. Hecht, S. P. Kounaves, R. C. Quinn, S. J. West, S. M. M. Young, D. W. Ming, D. C. Catling, B. C. Clark, W. V. Boynton, J. Hoffman, L.

P. DeFlores, K. Gospodinova, J. Kapit, and P. H. Smith, "Detection of Perchlorate and the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Lander Site," *Science* **2009**, 325, 64.

30. A. Michalska, "Optimizing the Analytical Performance and Construction of Ion-Selective Electrodes with Conducting Polymer-Based Ion-to-Electron Transducers," *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 384, 391; A. Rzewuska, M. Wojciechowski, E. Bulska, E. A. H. Hall, K. Maksuik, and A. Michalska, "Composite Polyacrylate-Poly(3,4-ethylenedioxthiophene) Membranes for Improved All-Solid-State Ion-Selective Sensors," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 321.

31. T. A. Bendikov and T. C. Harmon, "A Sensitive Nitrate Ion-Selective Electrode from a Pencil Lead," *J. Chem. Ed.* **2005**, 82, 439.

32. Muitas outras espécies de eletrodos de CO_2 foram descritas (p. ex., J. H. Shin, J. S. Lee, S. H. Choi, D. K. Lee, H. Nam, and G. S. Cha, "A Planar pCO_2 Sensor with Enhanced Electrochemical Properties," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4468).

33. Y. S. Choi, L. Lvova, J. H. Shin, S. H. Oh, C. S. Lee, B. H. Kim, G. S. Cha, and H. Mam, "Determination of Oceanic Carbon Dioxide Using a Carbonate-Selective Electrode," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 2435.

34. J. D. Czaban, "Electrochemical Sensors in Clinical Chemistry," *Anal. Chem.* **1985**, 57, 345A.

35. M. Umemoto, W. Tani, K. Kuwa, and Y. Ujihira, "Measuring Calcium in Plasma," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 352A.

36. P. Gründler, *Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers* (New York: Springer, 2007).

37. A resistividade, ρ , mede a capacidade de uma substância em retardar a passagem de corrente elétrica quando um campo elétrico é aplicado: $J = E/\rho$, em que J é a densidade de corrente (a corrente que flui através de uma seção transversal unitária do material, A/m^2) e E é o campo elétrico (V/m). As unidades de resistividade são $\text{V} \cdot \text{m/A}$ ou $\Omega \cdot \text{m}$, pois $\Omega = \text{V/A}$, nas quais $\Omega = \text{ohm}$. Os condutores elétricos têm resistividades próximas a $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, os semicondutores apresentam resistividades entre 10^{-4} e $10^7 \Omega \cdot \text{m}$ e os isolantes têm resistividades entre 10^{12} e $10^{20} \Omega \cdot \text{m}$. O inverso da resistividade é a condutividade. A resistividade não depende das dimensões da substância. A resistência, R , está relacionada com a resistividade pela equação $R = \rho l/A$ na qual l é o comprimento da substância condutora e A é a área de sua seção transversal.

38. S.-S. Jan, J.-L. Chiang, Y.-C. Chen, J.-C. Chou, and C.-C. Cheng, "Characteristics of the Hydrogen Ion-Sensitive Field Effect Transistors with Sol-Gel-Derived Lead Titanate Gate," *Anal. Chem. Acta* **2002**, 469, 205.

39. C. Jiménez, I. Marqués, and J. Bartrolí, "Continuous-Flow Systems for On-Line Water Monitoring Using Back-Side Contact ISFET-Based Sensors," *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3801.

40. J. H. Shin, H. J. Lee, C. Y. Kim, B. K. Oh, K. L. Rho, H. Nam, and G. S. Cha, "ISFET-Based Differential pCO_2 Sensors Employing a Low-Resistance Gas-Permeable Membrane," *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3166.

41. A. M. Nyamsi Hendji, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, P. Clechet, A. A. Shul'ga, V. I. Strikha, L. I. Netchiporuk, A. P. Soldatkin, and W. B. Wlodarski, "Sensitive Detection of Pesticides Using Differential ISFET-Based System with Immobilized Cholinesterases," *Anal. Chim. Acta* **1993**, 281, 3.

42. M. Lahav, A. B. Kharitonov, O. Katz, T. Kunitake, and I. Willner, "Tailored Chemosensors for Chloroaromatic Acids Using Molecular Imprinted TiO_2 Thin Films on Ion-Sensitive Field-Effect Transistor," *Anal. Chem.* **2001**, 73, 720.

43. A. B. Kharitonov, A. N. Shipway, and I. Willner, "An Au Nanoparticle/Bisbipyridinium Cyclophane-Functionalized Ion-Sensitive Field-Effect Transistor for the Sensing of Adrenaline," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 5441.

44. T. Uno, H. Tabata, and T. Kawai, "Peptide-Nucleic Acid-Modified Ion-Sensitive Field-Effect Transistor-Based Biosensor for Direct Detection of DNA Hybridization," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 52.

45. D. C. Jackman, "A Recipe for the Preparation of a pH 7.00 Calibration Buffer," *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 853.

46. Equação 46 em E. Bakker, R. Meruva, E. Pretsch, and M. Meyerhoff, "Selectivity of Polymer Membrane-Based Ion-Selective Electrodes: Self-Consistent Model Describing the Potentiometric

Response in Mixed Ion Solutions of Different Charge," *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3021.

Capítulo 15

1. T. Astrup, S. L. S. Stipp, and T. H. Christensen, "Immobilization of Chromate from Coal Fly Ash Leachate Using an Attenuating Barrier Containing Zero-Valent Iron," *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 4163; S. H. Joo, A. F. Feitz, and T. D. Waite, "Oxidative Degradation of the Carbothiolate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron," *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *39*, 2242; R. Miehr, P. G. Tratnyek, J. Z. Bandstra, M. M. Scherer, M. J. Alowitz, and E. U. Bylaska, "Diversity of Contaminant Reduction Reactions by Zerovalent Iron: Role of the Reductant," *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 139; V. K. Sharma, C. R. Burnett, D. B. O'Connor, and D. Cabelli, "Iron(VI) and Iron(V) Oxidation of Thiocyanate," *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 4182.

2. Informação sobre titulações redox: J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery, and J. Mendham, *Vogel's Textbook of Inorganic Analysis*, 4th ed. (Essex, UK: Longman, 1978); H. A. Laitinen and W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2nd ed. (New York: McGraw-Hill, 1975); I. M. Kolthoff, R. Belcher, V. A. Stenger, and G. Matsuyama, *Volumetric Analysis*, Vol. 3 (New York: Wiley, 1967); A. Berka, J. Vulterin, and J. Zýka, *Newer Redox Titrants*, H. Weisz, trans. (Oxford: Pergamon, 1965).

3. J. Ermírio, F. Moraes, F. H. Quina, C. A. O. Nascimento, D. N. Silva, and O. Chiavone-Filho, "Treatment of Saline Wastewater Contaminate with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process," *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 1183; B. Gözmen, M. A. Oturan, N. Oturan, and O. Erbatur, "Indirect Electrochemical Treatment of Bisphenol A in Water via Electrochemically Generated Fenton's Reagent," *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 3716. (H_2O), $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}^{2+}$ não é o intermediário de Fenton em solução aquosa ácida ou neutra: O. Pestovsky, S. Stoian, E. L. Bominaar, X. Shan, E. Münck, L. Que, Jr., and A. Bakac, "Aqueous $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$: Spectroscopic Identification and Oxo-Group Exchange," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6871.

4. R. D. Webster, "New Insights into the Oxidative Electrochemistry of Vitamin E," *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 251.

5. D. T. Sawyer, "Conceptual Considerations in Molecular Science," *J. Chem. Ed.* **2005**, *82*, 985.

6. As Equações 15-9 e 15-10 são análogas à equação de Henderson-Hasselbalch para tampões ácido-base. Antes do ponto de equivalência, uma titulação redox é *tampoadada* em um potencial próximo de $E =$ potencial formal para $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ devido a presença de Fe^{3+} e de Fe^{2+} . Após o ponto de equivalência, a reação é *tampoadada* em um potencial próximo a $E =$ potencial formal para $\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}$. (R. de Levie, "Redox Buffer-Strength," *J. Chem. Ed.* **1999**, *76*, 574.)

7. D. W. King, "A General Approach for Calculating Speciation and Poising Capacity of Redox Systems with Multiple Oxidation States: Application to Redox Titrations and the Generation of pe-pH Diagrams," *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 1135.

8. T. J. MacDonald, B. J. Barker, and J. A. Caruso, "Computer Evaluation of Titrations by Gran's Methods," *J. Chem. Ed.* **1972**, *49*, 200.

9. M. da Conceição Silva Barreto, L. de Lucena, and P. C. de Holanda Furtado, "Indirect Potentiometric Titration of Fe(III) with Ce(IV) by Gran's Methods," *J. Chem. Ed.* **2001**, *78*, 91.

10. R. D. Hancock and B. J. Tarbet, "The Other Double Helix: The Fascinating Chemistry of Starch," *J. Chem. Ed.* **2000**, *77*, 988.

11. J. H. Margeson, J. C. Suggs, and M. R. Midgett, "Reduction of Nitrate to Nitrite with Cadmium," *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1955.

12. E. T. Urbansky, "Total Organic Carbon Analyzers as Tools for Measuring Carbonaceous Matter in Natural Waters," *J. Environ. Monit.* **2001**, *3*, 102. Referências gerais sobre análise ambiental: M. Radojevic and V. N. Bashkin, *Practical Environmental Analysis*, (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999) e D. Prez-Bendito and S. Rubio, *Environmental Analytical Chemistry* (Amsterdam: Elsevier, 1998).

13. L. J. Stolzberg and V. Brown, "Note on Photocatalytic Destruction of Organic Wastes: Methyl Red as Substrate," *J. Chem. Ed.* **2005**, *82*, 526; J. A. Poce-Fatou, M. L. A. Gil, R. Alcántara, C. Botella, and J. Martin, "Photochemical Reactor for the Study of Kinetics and Adsorption Phenomena," *J. Chem. Ed.* **2004**, *81*, 537; J. C. Yu and

L. Y. M. Chan, "Photocatalytic Degradation of a Gaseous Organic Pollutant," *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 750.

14. R. Dunn, "New Developments in Membrane-Selective Conductometric Instruments for Total Organic Carbon Determination in Water," *Am. Lab.*, September 2004, p. 22.

15. S. Sakthivel and H. Kisch, "Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4908.

16. S. Horikoshi, N. Serpone, Y. Hisamatsu, and H. Hidaka, "Photocatalyzed Degradation of Polymers in Aqueous Semiconductor Suspensions," *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 4010.

17. Procedimentos para as determinações BOD e COD encontram-se descritos em *Standard Methods for the Examination of Wastewater*, 21st ed. (Washington, DC: American Public Health Association, 2005), que é a referência-padrão para a análise de água.

18. K. Catterall, H. Zhao, N. Pasco, and R. John, "Development of a Rapid Ferricyanide-Mediated Assay for Biochemical Oxygen Demand Using a Mixed Microbial Consortium," *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2584.

19. B. Wallace and M. Purcell, "The Benefits of Nitrogen and Total Organic Carbon Determination by High-Temperature Combustion," *Am. Lab. News Ed.*, February **2003**, p. 58.

20. W. Gottardi, "Redox-Potentiometric/Titrimetric Analysis of Aqueous Iodine Solutions," *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, *362*, 263.

21. S. C. Petrovic and G. M. Bodner, "An Alternative to Halogenated Solvents for Halogen/Halide Extractions," *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 509.

22. G. L. Hatch, "Effect of Temperature on the Starch-Iodine Spectrophotometric Calibration Line," *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2002.

23. Y. Xie, M. R. McDonald, and D. W. Margerum, "Mechanism of the Reaction Between Iodate and Iodine Ions in Acid Solutions," *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3938.

24. Prepare o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ anidro por refluxo de 21g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com 100 mL de metanol por 20 min. A seguir, filtre o sal anidro, que é lavado com 20 mL de metanol e seco a 70°C por 30 min. (A. A. Woolf, "Anhydrous Sodium Thiosulfate as a Primary Iodometric Standard," *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2134.)

25. J. Hvoslef and B. Pedersen, "The Structure of Dehydroascorbic Acid in Solution," *Acta Chem. Scand.* **1979**, *B33*, 503; D. T. Sawyer, G. Chiericato, Jr., and T. Tsuchiya, "Oxidation of Ascorbic Acid and Dehydroascorbic Acid by Superoxide in Aprotic Media," *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6273; R. C. Kerber, "As Simple As Possible, But Not Simpler — The Case of Dehydroascorbic Acid," *J. Chem. Ed.* **2008**, *85*, 1237.

26. R. J. Cava, "Oxide Superconductors," *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 5.

27. D. C. Harris, M. E. Hills, and T. A. Hewston, "Preparation, Iodometric Analysis, and Classroom Demonstration of Superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$," *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, 847; D. C. Harris, "Oxidation State Chemical Analysis," in T. A. Vanderah, ed., *Chemistry of Superconductor Materials* (Park Ridge, NJ: Noyes, 1992); B. D. Fahlman, "Superconductor Synthesis: Na Improvement," *J. Chem. Ed.* **2001**, *78*, 1182. Kits de demonstração do efeito de supercondutividade podem ser adquiridos em vários fornecedores, incluindo Sargent-Welch, 7400 N. Linder Ave., Skokie, IL 60077-1026.

28. Experimentos com um supercondutor enriquecido com ^{18}O mostram que o O_2 envolvido na reação 2 provém apenas do sólido e não do solvente (M. W. Shater, R. A. de Groot, M. M. Plechaty, G. J. Scilia, B. L. Olson, and E. I. Cooper, "Evolution and Chemical State of Oxygen Upon Acid Dissolution of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$," *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 687; P. Salvador, E. Fernandez-Sanchez, J. A. Garcia Dominguez, J. Amdor, C. Cascales, and I. Rasines, "Spontaneous O_2 Release from $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ High T_c Superconductor in Contact with Water," *Solid State Commun.* **1989**, *70*, 71).

29. Um procedimento iodométrico mais sensível e elegante é descrito por E. H. Appelman, I. R. Morss, A. M. Kini, U. Geiser, A. Umezawa, G. W. Crabtree, and K. D. Carlson, "Oxygen Content of Superconducting Perovskites $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$," *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3237. Este método pode ser modificado, adicionando-se uma quantidade padronizada de Br_2 para analisar supercondutores com oxigênio entre 6,0 e 6,5, na qual podem existir formalmente Cu^+ e Cu^{2+} . O uso de eletrodos em vez de goma de amido, para determinação do

ponto final da titulação, é recomendado para as titulações iodométricas de materiais supercondutores (P. Phinyocheep and I. M. Tang, "Determination of the Hole Concentration (Copper Valency) in the High T_c Superconductors," *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, A115).

30. C. L. Copper and E. Koubek, "Analysis of an Oxygen Bleach," *J. Chem. Ed.* **2001**, *78*, 652.

31. M. T. Garret, Jr., and J. F. Stehlik, "Classical Analysis," *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 310A.

32. K. Peitola, K. Fujinami, M. Karppinen, H. Yamauchi, and L. Niinistö, "Stoichiometry and Copper Valence in the $Ba_{1-y}CuO_{2+\delta}$ System," *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 465.

33. S. Scaccia and M. Carewska, "Determination of Stoichiometry of $Li_{1-y}CoO_2$ Materials by Flame Atomic Absorption Spectrometric and Automated Potentiometric Titration," *Anal. Chem. Acta* **2002**, *453*, 35.

34. M. Karppinen, A. Fukuoka, J. Wang, S. Takano, M. Wakata, T. Ikemachi, and H. Yamauchi, "Valence Studies on Various Superconducting Bismuth and Lead Cuprates and Related Materials," *Physica* **1993**, *C208*, 130.

35. O oxigênio liberado na Reação 4 deste problema pode ser proveniente do supercondutor e não da água que foi usada como solvente. Em qualquer caso o BiO_3^- reage com o Fe^{2+} , e o Cu^{3+} não, quando a amostra é dissolvida em ácido.

Capítulo 16

1. T. R. I. Cataldi, C. Campa, and G. E. De Benedetto, "Carbohydrate Analysis by High-Performance Anion-Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection," *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *368*, 739.]

2. W. E. Haupin, "Electrochemistry of the Hall-Herolt Process for Aluminum Smelting," *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 279; N. C. Craig, "Charles Martin Hall: The Young Man, His Mentor, and His Metal," *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 557.

3. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods and Applications*, 2nd ed. (New York: Wiley, 2001); J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed. (New York: Wiley-VCH, 2006); J. O'M. Bockris, and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, 2nd ed. (Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 1998-2001, 3 vols.); F. Scholz, ed., *Electroanalytical Methods* (Berlin: Springer-Verlag, 2002); A. J. Bard and M. Stratmann, eds., *Encyclopedia of Electrochemistry* (New York: Wiley-VCH, 2002).

4. E. C. Gilbert in H. N. Alyea and F. B. Dutton, eds., *Tested Demonstrations in Chemistry* (Easton, PA: Journal of Chemical Education, 1965), p. 145.

5. J. M'O Bockris, "Overpotential: A Lacuna in Scientific Knowledge," *J. Chem. Ed.* **1971**, *48*, 352.

6. Z. Qiao, W. Shang, X. Zhang, and C. Wang, "Underpotential Deposition of Tin(II) on a Gold Disk Electrode and Determination of Tin in a Tin Plate Sample," *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *381*, 1467.

7. D. N. Craig, J. I. Hoffman, C. A. Law, and W. J. Hamer, "Determination of the Value of the Faraday with a Silver-Perchloric Acid Coulometer," *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1960**, *64A*, 381; H. Diehl, "High-Precision Coulometry and the Value of the Faraday," *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 318A.

8. J. Greyson and S. Zeller, "Analytical Coulometry in Monier-Williams Sulfite-in-Food Determinations," *Am. Lab.*, July 1987, p. 44; D. T. Pierce, M. S. Applebee, C. Lacher, and J. Bessie, "Low Parts Per Billion Determination of Sulfide by Coulometric Argentometry," *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1734.

9. L. C. Clark, R. Wolf, D. Granger, and A. Taylor, "Continuous Recording of Blood Oxygen Tension by Polarography," *J. Appl. Physiol.* **1953**, *6*, 189;.

10. F. Schreiber, L. Polerecky, and D. De Beer, "Nitric Oxide Microsensor for High Spatial Resolution Measurements in Biofilms and Sediments," *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 1152; Y. Lee and J. Kim, "Simultaneous Electrochemical Detection of Nitric Oxide and Carbon Monoxide Generated from Mouse Kidney Organ Tissues," *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 7669.

11. J. Yinon, "Detection of Explosives by Electronic Noses," *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 99A; M. C. C. Oliveros, J. L. P. Pavón, C. G. Pinto, M.

E. F. Laespada, B. M. Cordero, and M. Forina, "Electronic Nose Based on Metal Oxide Semiconductor Sensors as a Fast Alternative for the Detection of Adulteration of Virgin Olive Oils," *Anal. Chim. Acta* **2002**, *459*, 219; C. L. Honeybourne, "Organic Vapor Sensors for Food Quality Assessment," *J. Chem. Ed.* **2000**, *77*, 338; E. Zubritsky, "E-Noses Keep an Eye on the Future," *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 421A.

12. R. Renneberg and F. Lisdat, eds., *Biosensing for the 21st Century* (Heidelberg: Springer, 2008); J. M. Cooper and A. E. G. Cass, eds., *Biosensors*, 2nd ed. (Oxford: Oxford University Press, 2004); A. Mulchandani and O. A. Sadik, eds., *Chemical and Biological Sensors for Environmental Monitoring Biosensors* (Washington, DC: American Chemical Society, 2000); E. Palaček and M. Fojta, "Detecting DNA Hybridization and Damage," *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 75A.

13. Exemplos de biosensores: J. H. Thomas, S. K. Kim, P. J. Hesketh, H. B. Halsall, and W. R. Heineman, "Bead-Based Electrochemical Immunoassay for Bacteriophage MS2," *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 2700; Y. Zhang, H.-H. Kim, and A. Heller, "Enzyme-Amplified Amperometric Detection of 3000 Copies of DNA in a 10- μ L Droplet at 0.5 fM Concentration," *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3267; A. S. Mittelman, E. Z. Ron, and J. Rishpon, "Amperometric Quantification of Total Coliforms and Specific Detection of *E. coli*," *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 903; A. Avramescu, S. Andreescu, T. Noguer, C. Bala, D. Andreescu, and J.-L. Marty, "Biosensors Designed for Environmental and Food Quality Control," *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 25; T. M. O'Regan, L. J. O'Riordan, M. Pravda, C. K. O'Sullivan, and G. G. Guilbault, "Direct Detection of Myoglobin in Whole Blood Using a Disposable Amperometric Immunosensor," *Anal. Chem. Acta* **2002**, *460*, 141.

14. B. C. Okeke, G. Ma, Q. Cheng, M. E. Losi, and W. T. Frankenberger, Jr., "Development of Perchlorate Reductase Based Biosensor for Real Time Analysis of Perchlorate in Water," *J. Microbiol. Meth.* **2007**, *68*, 69.

15. E. Liaudet, S. Hatz, M. Droniou, and N. Dale, "Microelectrode Biosensor for Real-Time Measurement of ATP in Biological Tissue," *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 3267.

16. O. A. Loaiza, S. Campuzano, M. Pedrero, M. I. Pividori, P. Garcia, and J. M. Pingarrón, "Disposable Magnetic DNA Sensors for the Determination at the Attomolar Level of a Specific *Enterobacteriaceae* Family Gene," *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8239.

17. Y. Zhang and A. Heller, "Reduction of the Nonspecific Binding of a Target Antibody and of Its Enzyme-Labeled Detection Probe Enabling Electrochemical Immunoassay of an Antibody Through the 7 pg/mL–100 ng/mL (40 fM–400 pM) Range," *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7758.

18. N. Mano and A. Heller, "Detection of Glucose at 2 fM Concentration," *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 729.

19. A. Heller and B. Feldman, "Electrochemical Glucose Sensor and Their Applications in Diabetes Management," *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2482.

20. J. Nikolic, E. Expósito, J. Iniesta, J. González-García, and V. Montiel, "Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode," *J. Chem. Ed.* **2000**, *77*, 1191.

21. J. Lagrange and P. Lagrange, "Voltammetric Method for the Determination of H_2O_2 in Rainwater," *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, *339*, 452.

22. A. J. Bard, "The Rise of Voltammetry: From Polarography to the Scanning Electrochemical Microscope," *J. Chem. Ed.* **2007**, *84*, 644; A. J. Bard and C. G. Zoski, "Voltammetric Retrospective," *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 346A; A. M. Bond, *Broadening Electrochemical Horizons* (Oxford: Oxford University Press, 2002).

23. Para limpar derramamentos de mercúrio, devemos, inicialmente, com um pedaço de papel grosso (tipo cartolina) agrupar as gotículas presentes formando uma gota maior. O mercúrio é então aspirado para um kitassato, ou frasco semelhante, ligado a uma trompa d'água. Uma pipeta Pasteur descartável ligada a um tubo flexível funciona como um bom aspirador. Para remover pequenos resíduos de mercúrio, podemos borrifar pó de zinco na região afetada e umedecer o pó com H_2SO_4 aquoso a 5%, de modo a formar uma pasta. O mercúrio se dissolve no zinco. A pasta pode ser removida das áreas contaminadas com uma esponja ou uma escova. Deixa-se a pasta secar, após o que, ela deve ser recolhida. O pó contaminado deve ser descartado da mesma maneira que o mercúrio contaminado. Este procedimento é mais eficiente

que espalhar pó de enxofre nas regiões afetadas. O enxofre recobre a superfície do mercúrio sem reagir com a parte interna das gotículas. [D. N. Easton, "Management and Control of Hg Exposure," *Am. Lab.*, July 1988, p. 66.]

24. Corrente de fundo baixa em diamante é atribuída a (i) ausência de grupos redox ativos superficialmente e (ii) baixa capacitância devido a ausência de grupos superficiais ionizáveis e baixa concentração interna de transportadores de carga. (A. E. Fischer, Y. Show, and G. M. Swain, "Electrochemical Performance of Diamond Thin-Film Electrodes from Different Commercial Sources," *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 2553.)

25 Para remover traços de O_2 , presentes no N_2 , o gás é borbulhado através de duas colunas consecutivas de líquido. A primeira coluna remove o O_2 pela reação com V^{2+} e a segunda satura a corrente gasosa com água, que se encontra na mesma pressão de vapor que a presente na célula voltamétrica. A segunda coluna é preenchida com a mesma solução de eletrólito suporte que é usada na voltametria. A mistura da primeira coluna é preparada fervendo-se 2g de NH_4VO_3 (metavanadato de amônio) com 25 mL de HCl 12M e reduzindo-se o VO_3^- a V^{2+} com amálgama de zinco. (O amálgama é preparado recobrindo-se Zn granulado com uma solução de $HgCl_2$ 2% em massa e agitando-se a mistura por 10 min para reduzir o Hg^{2+} a Hg, que recobre então a superfície do Zn. O líquido é decantado e o amálgama é lavado por decantação três vezes com água. O processo de amalgamação aumenta o valor da sobretensão para a redução do H^+ na superfície do Zn, evitando que o Zn se desgaste por reação com o ácido.) A solução azul ou esverdeada, correspondente ao vanádio oxidado, torna-se violeta quando reduzida pelo amálgama. Quando a cor violeta desaparecer devido ao uso, ela pode ser regenerada adicionando-se mais amálgama de Zn e/ou HCl. Dois tubos contendo V^{2+} (além de um terceiro tubo que contém o eletrólito suporte) também podem ser usados em série. Quando o V^{2+} estiver esgotado no primeiro tubo, o segundo tubo ainda continua ativo.

26. J. G. Osteryoung and R. A. Osteryoung, "Square Wave Voltammetry," *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 101A; J. G. Osteryoung, "Voltammetry for the Future," *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 77.

27. P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application* (Cambridge: Royal Society of Chemical, 2003); G. A. Mabbott, "An Introduction to Cyclic Voltammetry," *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 697; P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic Voltammetry," *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 702; D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, and M. J. Kelly, "Cyclic Voltammetry," *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 290; H. H. Thorp, "Electrochemistry on Proton-Coupled Redox Reactions," *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 251.

28. J. J. Watkins, B. Zhang, and H. S. White, "Electrochemistry at Nanometer-Scaled Electrodes," *J. Chem. Ed.* **2005**, *82*, 713; R. J. Forster, "Microelectrodes New Dimensions in Electrochemistry," *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 289; S. Shing, R. Dudek, and E. Tabet, "Cyclic Voltammetry with Ultramicroelectrodes," *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 602; E. Howard and J. Cassidy, "Analysis with Microelectrodes Using Microsoft Excel Solver," *J. Chem. Ed.* **2000**, *77*, 409.

29. T. K. Chen, Y. Y. Lau, D. K. Y. Wong, and A. G. Ewing, "Pulse Voltammetry in Single Cells Using Platinum Microelectrodes," *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1264.

30. A. J. Cunningham and J. B. Justice, Jr., "Approaches to Voltammetric and Chromatographic Monitoring of Neurochemicals in Vivo," *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, A34. Outro tipo de eletrodo recoberto pelo polímero Nafion pode detectar, dentro de uma única célula, quantidades tão pequenas quanto 10^{-20} mol do óxido nítrico, um neurotransmissor (T. Malinski and Z. Tana, "Nitric Oxide Release from a Single Cell Measured *in Situ* by a Porphyrinic-Based Microsensor," *Nature* **1992**, *358*, 676).

31. S. K. MacLeod, "Moisture Determination Using Karl Fischer Titrations," *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 557A.

32. S. Grönke and G. Wünsch, "Kinetics and Stoichiometry in the Karl Fischer Solutions," *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 368, 139.

33. A. Cedergren and S. Johnson, "Progress in Karl Fischer Coulometry Using Diaphragm-Free Cells," *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5611.

34. S. A. Margolis and J. B. Angelo, "Interlaboratory Assessment of Measurement Precision and Bias in the Coulometric Karl Fischer Determination of Water," *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 505.

35. C. M. Sánchez-Sánchez, E. Expósito, A. Frías-Ferrer, J. González-García, V. Montiel, and A. Aldaz, "Chlor-Alkali Industry: A Laboratory Scale Approach," *J. Chem. Ed.* **2004**, *81*, 698; D. J. Wink, "The Conversion of Chemical Energy," *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 108; S. Venkatesh and B. V. Tilak, "Chlor-Alkali Technology," *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 276. O nome comercial Nafion é marca registrada da Du Pont Co.

36. R. S. Treptow, "The Lead-Acid Battery; Its Voltage in Theory and Practice," *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 334. Inclui coeficientes de atividade do eletrólito na bateria.

37. Y. Chyan and O. Chyan, "Metal Electrodeposition on an Integrated, Screen-Printed Electrode Assembly," *J. Chem. Ed.* **2008**, *85*, 565.

38. D. Lowinsohn and M. Bertotti, "Coulometric Titrations in Wine Samples: Determination of S(IV) and the Formation of Adducts," *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 103. Algumas espécies presentes no vinho reagem com o I_3^- além do sulfito. Uma titulação em branco para corrigir tais reações é descrita neste artigo.

39. M. E. Gomez and A. E. Kaifer, "Voltammetric Behavior of a Ferrocene Derivative," *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 502.

Capítulo 17

1. R. S. Stolarski, "The Antarctic Ozone Hole," *Scientific American*, January 1988. O Prêmio Nobel de Química de 1995 foi dividido entre Paul Crutzen, Mario Molina e F. Sherwood Rowland por "seu trabalho em química atmosférica, especialmente sobre a formação e decomposição de ozônio". As suas conferências no recebimento do Prêmio Nobel podem ser encontradas em P. J. Crutzen, "My Life With O_3 , NO_x , and Other YZO_x Compounds," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1759; M. J. Molina, "Polar Ozone Depletion," *ibid.*, 1779; F. S. Rowland, "Stratospheric Ozone Depletion by Chlorofluorocarbons," *ibid.*, 1787.

2. J. H. Butler, M. Battle, M. L. Bender, S. A. Montzka, A. D. Clarke, E. S. Saltzman, C. M. Sucher, J. P. Saveriohaus, and J. W. Elkins, "A Record of Atmospheric Halocarbons During the Twentieth Century from Polar Firn Air," *Nature* **1999**, *399*, 749.

3. O. B. Toon and R. P. Turco, "Polar Stratospheric Clouds and Ozone Depletion," *Scientific American*, June 1991; A. J. Prenni and M. A. Tolbert, "Studies of Polar Stratospheric Cloud Formation," *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 545.

4. M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, and F. Smith, "Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances," *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 350. (J. Riordon, E. Zubritsky, and A. Newman, "Top 10 Articles," *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 324A.)

5. Para um exercício de sala de aula sobre a "dedução" da Lei de Beer, veja R. W. Ricci, M. A. Ditzler, and L. P. Nestor, "Discovering the Beer-Lambert Law," *J. Chem. Ed.* **1994**, *71*, 983. Para outra dedução: W. D. Bare, "A More Pedagogically Sound Treatment of Beer's Law: A Derivation Based on a Corpuscular-Probability Model," *J. Chem. Ed.* **2000**, *77*, 929.

6. D. R. Malinin and J. H. Yoe, "Development of the Laws of Colorimetry: A Historical Sketch," *J. Chem. Ed.* **1961**, *38*, 129. A equação que conhecemos como "Lei de Beer" engloba contribuições de P. Bouguer (1698–1758), J. H. Lambert (1728–1777) e A. Beer (1825–1863). Beer publicou seu trabalho em 1852 e conclusões semelhantes foram independentemente obtidas e posteriormente publicadas, poucos meses depois, por F. Bernard.

7. D. H. Alman and F. W. Billmeyer, Jr., "A Simple System for Demonstrations in Spectroscopy," *J. Chem. Ed.* **1976**, *53*, 166. Para outra abordagem, veja F. H. Juergens, "Spectroscopy in Large Lecture Halls," *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, 266.

8. B. K. Niece, "Simultaneous Display of Spectral Images and Graphs Using a Web Camera and Fiber-Optic Spectrophotometer," *J. Chem. Ed.* **2006**, *83*, 761.

9. D. J. Williams, T. J. Flaherty, C. L. Jupe, S. A. Coleman, K. A. Marquez, and J. H. Stanton, "Beyond λ_{max} : Transforming Visible Spectra into 24-Bit Color Values," *J. Chem. Ed.* **2007**, *84*, 1873.

10. D. J. Williams, T. J. Flaherty, and B. K. Alnasleh, "Beyond λ_{max} Part 2: Predicting Molecular Color," *J. Chem. Ed.* **2009**, *86*, 333.

11. No caso da Lei de Beer, o termo "monocromático" significa que a largura de banda da luz tem que ser substancialmente menor

que a largura da banda de absorção no espectro do cromóforo (W. E. Wentworth, "Dependence of the Beer-Lambert Absorption Law on Monochromatic Radiation," *J. Chem. Ed.* **1966**, 43, 262).

12. D. C. Harris, "Serum Iron Determination: A Sensitive Colorimetric Experiment," *J. Chem. Ed.* **1978**, 55, 539.

13. Uma descrição pictórica da dinâmica das transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ é dada por G. Henderson, "A New Look at Carbonyl Electronic Transitions," *J. Chem. Ed.* **1990**, 67, 392.

14. R. B. Weinberg, "An Iodine Fluorescence Quenching Clock Reaction," *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 797; R. B. Weinberg, "How Does Your Laundry Glow?" *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 800A; J. P. Blitz, D. J. Sheeran, and T. L. Becker, "Classroom Demonstrations of Concepts in Molecular Fluorescence," *J. Chem. Ed.* **2006**, 83, 758; J. W. Bozzelli, "A Fluorescence Lecture Demonstration," *J. Chem. Ed.* **1982**, 59, 787; G. L. Goe, "A Phosphorescence Demonstration," *J. Chem. Ed.* **1972**, 49, 412; E. M. Schulman, "Room Temperature Phosphorescence," *J. Chem. Ed.* **1976**, 53, 522; F. B. Bramwell and M. L. Spinner, "Phosphorescence: A Demonstration," *J. Chem. Ed.* **1977**, 54, 167; S. Roalstad, C. Rue, C. B. LeMaster, and C. Lasko, "A Room-Temperature Emission Lifetime Experiment for the Physical Chemistry Laboratory," *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 853.

15. J.-S. Filhol, D. Zitoun, L. Bernaud, and A. Manteghetti, "Microwave Synthesis of a Long-Lasting Phosphor," *J. Chem. Ed.* **2009**, 86, 72.

16. C. Gell, D. Brockwell, and A. Smith, *Handbook of Single Molecule Fluorescence Spectroscopy* (Oxford: Oxford University Press, 2006); C. Zander, J. Enderlein, and R. Keller, eds., *Single Molecule Detection in Solution* (New York: Wiley, 2002); R. A. Keller, W. P. Ambrose, A. A. Arias, H. Cai, S. R. Emory, P. M. Goodwin, and J. H. Jett, "Analytical Applications of Single-Molecule Detection," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 317A; J. Zimmermann, A. van Dorp, and A. Renn, "Fluorescence Microscopy of Single Molecules," *J. Chem. Ed.* **2004**, 81, 553; T. A. Byassee, W. C. W. Chan, and S. Nie, "Probing Single Molecules in Single Living Cells," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5606.

17. B. Fanget, O. Devos, and M. Draye, "Correction of Inner Filter Effect in Mirror Coating Cells for Trace Level Fluorescence Measurements" *Anal. Chem.* **2003**, 75, 2790.

18. Q. Gu and J. E. Kenny, "Improvement of Inner Filter Effect Correction Based on Determination of Effective Geometric Parameters Using a Conventional Fluorimeter," *Anal. Chem.* **2009**, 81, 420.

19. J. R. Albani, *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy* (Oxford: Blackwell, 2007).

20. D. S. Chatellier and H. B. White, III, "What Color Is Egg White? A Biochemical Demonstration of the Formation of a Vitamin-Protein Complex Using Fluorescence Quenching," *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 814.

21. E. R. Menzel, "Detection of Latent Fingerprints by Laser-Excited Luminescence," *Anal. Chem.* **1989**, 61, 557A.

22. Obare and C. J. Murphy, "A Two-Color Fluorescent Lithium Ion Sensor," *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6080; L. Fabbrizzi, N. Marcotte, F. Stomeo, and A. Taglietti, "Pyrophosphate Detection in Water by Fluorescence Competition Assays," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3811.

23. J. B. Rampal, ed., *DNA Arrays: Methods and Protocols* (Totowa, NJ: Humana Press, 2001); D. Carlon, F. Chen, B. Kannan, A. Fu, W. J. Parak, D. J. Chen, A. Majumdar, and A. R. Alivisatos, "Room-Temperature Single-Nucleotide Polymorphism and Multiallele DNA Detection Using Fluorescent Nanocrystals and Microarrays," *Anal. Chem.* **2003**, 75, 4766.

24. S. Kuntzlerman, A. E. Comfort, and B. W. Baldwin, "Glowmatography," *J. Chem. Ed.* **2009**, 86, 65; C. Salter, K. Range, and G. Salter, "Laser-induced Fluorescence or Lightsticks," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 84; E. Wilson, "Light Sticks," *Chem. Eng. News*, 18 January 1999, p. 65.

25. A. M. Garcia-Campana and W. R. G. Baeyens, eds., *Chemiluminescence in Analytical Chemistry* (New York: Marcel Dekker, 2000); L. J. Kricka, "Clinical Applications of Chemiluminescence," *Anal. Chim. Acta* **2003**, 500, 279.

26. J. K. Robinson, M. J. Bollinger, and J. W. Birks, "Luminol/H₂O₂ Chemiluminescence Detector for the Analysis of NO in Exhaled Breath," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 5131. Várias substâncias podem

ser analisadas acoplando-se seus aspectos químicos à oxidação do luminol. Veja, por exemplo, O. V. Zui and J. W. Birks, "Trace Analysis of Phosphorus in Water by Sorption Preconcentration and Luminol Chemiluminescence," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1699.

27. R. Rizzuto, A. W. M. Simpson, M. Brini, and T. Pozzan, "Rapid Changes of Mitochondrial Ca²⁺ Revealed by Specifically Targeted Recombinant Aequorin," *Nature* **1992**, 358, 325; A. Toda, P. Pasini, M. Guardigli, M. Baraldini, M. Musiani, and M. Mirasoli, "Bio-and Chemiluminescence in Bioanalysis," *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 366, 752.

28. A. Roda, M. Marasoli, E. Michelini, M. Magliulo, P. Simoni, M. Guardigli, R. Curini, M. Sergi, and A. Marino, "Analytical Approach for Monitoring Endocrine-Disrupting Compounds in Urban Waste Water Treatment Plants," *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 742.

Capítulo 18

1. I. F. S. Ligler and C. A. R. Taitt, eds., *Optical Biosensors: Present and Future* (Saint Louis: Elsevier, 2002); F. S. Ligler, "Perspective on Optical Biosensors and Integrated Sensor Systems," *Anal. Chem.* **2009**, 81, 519.

2. L. Stryer, "Fluorescence Energy Transfer as a Spectroscopic Ruler," *Annu. Rev. Biochem.* **1978**, 47, 819; C. Berney and G. Danuser, "FRET or No FRET: A Quantitative Comparison," *Biophys. J.* **2003**, 84, 3992; <http://www.probes.com/handbook/>

3. K. M. Sanchez, D. E. Schlamadinger, J. E. Gable, and J. E. Kim, "Förster Resonance Energy Transfer and Conformational Stability of Proteins," *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 1253.

4. X. Liu, Z. A. Wang, R. H. Byrne, E. A. Kaltenbacher, and R. E. Bernstein, "Spectrophotometric Measurements of pH in Situ: Laboratory and Field Evaluations of Instrumental Performance," *Environ. Sci. Tech.* **2006**, 40, 5036; T. R. Martz, J. J. Carr, C. R. French, and M. D. DeGrandpre, "A Submersible Autonomous Sensor for Spectrophotometric pH Measurements of Natural Waters," *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1844; W. Yao and R. H. Byrne, "Spectrophotometric Determination of Freshwater pH Using Bromocresol Purple and Phenol Red," *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1197; H. Yamazaki, R. P. Sperline, and H. Freiser, "Spectrophotometric Determination of pH and Its Applications to Determination of Thermodynamic Equilibrium Constants," *Anal. Chem.* **1992**, 64, 2720.

5. Para multiplicar uma matriz por um vetor, multiplicamos cada coluna da matriz por cada elemento do vetor, conforme é visto a seguir:

$$\begin{bmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1X + a_2Y \\ b_1X + b_2Y \end{bmatrix}$$

O produto é um vetor. O produto de uma matriz vezes uma matriz é uma outra matriz, obtida multiplicando-se as linhas pelas colunas:

$$\begin{bmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 & c_2 \\ d_1 & d_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{linha 1} \times \text{coluna 1} & \text{linha 1} \times \text{coluna 2} \\ \text{linha 2} \times \text{coluna 1} & \text{linha 2} \times \text{coluna 2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1c_1 + a_2d_1 & a_1c_2 + a_2d_2 \\ b_1c_1 + b_2d_1 & b_1c_2 + b_2d_2 \end{bmatrix}$$

A matriz **B**, vista a seguir, é o inverso de **A**, pois o produto entre elas é a matriz unitária:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -2 & 1 \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \cdot -2 + 2 \cdot \frac{3}{2} & 1 \cdot 1 + 2 \cdot -\frac{1}{2} \\ 3 \cdot -2 + 4 \cdot \frac{3}{2} & 3 \cdot 1 + 4 \cdot -\frac{1}{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

A **B**

Matriz unitária

6. Em certas condições é possível que uma solução com mais de duas espécies principais exiba um ponto isobéstico. Veja V. Stynes, "Misinterpretation of Isobestic Points: Ambident Properties of Imidazole," *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 453.

7. G. Scatchard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1949**, 51, 660.

8. D. A. Deranleau, "Theory of the Measurement of Weak Molecular Complexes," *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4044.

9. J. Job, "Formation and Stability of Inorganic Complexes in Solution," *Ann. Chem.* **1928**, 9, 113.

10. E. Bruneau, D. Lavabre, O. Levy, and J. C. Micheau, "Quantitative Analysis of Continuous-Variation Plots with a Comparison of Several

Methods," *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 833; V. M. S. Gil and N. C. Oliveira, "On the Use of the Method of Continuous Variation," *J. Chem. Ed.* **1990**, 67, 473; Z. D. Hill and P. MacCarthy, "Novel Approach to Job's Method," *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 162.

11. J. Ruzicka, *Flow Injection Analysis*, 4th ed., 2009. (Tutorial disponível gratuitamente em www.flowinjection.com.)

12. J. Ruzicka and E. H. Hansen, *How Injection Analysis*, 2nd ed. (New York: Wiley, 1988); J. Ruzicka and E. H. Hansen, "Flow Injection Analysis: From Beaker to Microfluidics," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 212A; J. Ruzicka and L. Scampavia, "From Flow Injection to Bead Injection," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 257A.

13. M. Valcarcel and M. D. Luque de Castro, *Flow Injection Analysis: Principles and Applications* (Chichester: Ellis Horwood, 1987).

14. M. Trojanowicz, *Flow Injection Analysis: Instrumentation and Applications* (Singapore: World Scientific, 2000).

15. S. Kolev and Ian McKelvie, eds., *Advances in Flow Injection Analysis and Related Techniques* (New York: Elsevier Science, 2008).

16. J. Shah, M. Rasul Jan, and N. Bashir, "How Injection Spectrophotometric Determination of Acetochlor in Food Samples," *Am. Lab. News Ed.*, March 2008, p. 12.

17. C. E. Lenehan, N. W. Barnett, and S. W. Lewis, "Sequential Injection Analysis," *Analyst* **2002**, 127, 997.

18. R. S. Yalow, "Development and Proliferation of Radioimmunoassay Technology," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 767; R. P. Ekins, "Immunoassay, DNA Analysis, and Other Ligand Binding Assay Techniques," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 769; E. F. Ullman, "Homogeneous Immunoassays," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 781; E. Straus, "Radioimmunoassay of Gastrointestinal Hormones," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 788.

19. S. J. Gee, B. D. Hammock, and J. M. Van Emon, *Environmental Immunochemical Analysis for Detection of Pesticides and Other Chemicals: A User's Guide* (Westwood, NJ: Noyes, 1997); R. Petkewich, "Sleuthing out Contamination," *Chem. Eng. News*, 1 September 2008, p. 49; E. M. Brun, E. Bonet, R. Puchades, and A. Maquieira, "Selective Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for Triclosan. Application to Wastewater Treatment Plant Effluents," *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 1665; M. Farré, R. Brix, M. Kuster, F. Rubio, Y. Goda, M. J. López de Alda, and D. Barceló, "Evaluation of Commercial Immunoassays for the Detection of Estrogens in Water by Comparison with High-Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry HPLC-MS/MS (QqQ)," *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 1001.

20. E. P. Diamandis and T. K. Christopoulos, "Europium Chelate Labels in Time-Resolved Fluorescence Immunoassays and DNA Hybridization Assays," *Anal. Chem.* **1990**, 62, 1149A.

21. M. Mascini, *Aptamers in Bioanalysis* (Hoboken, NJ: Wiley, 2009); T. Mairal, V. C. Öziap, P. L. Sanchez, M. Mir, I. Katakis, and C. K. O'Sullivan, "Aptamers: Molecular Tools for Analytical Applications," *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, 390, 989; G. Mayer, "The Chemical Biology of Aptamers," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2672.

22. R. Mukhopadhyay, "Aptamers are Ready for the Spotlight," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 114A; S. D. Mendonsa and M. T. Bowser, "In Vitro Selection of High-Affinity DNA Ligands for Human IgE Using Capillary Electrophoresis," *Anal. Chem.* **2004**, 76, 5387.

23. Y. Jiang, X. Fang, and C. Bai, "Signaling Aptamer/Protein Binding by a Molecular Light Switch Complex," *Anal. Chem.* **2004**, 76, 5230.

24. G. J. Meyer, "Efficient Light-to-Electrical Energy Conversion: Nanocrystalline TiO₂ Films Modified with Inorganic Sensitizers," *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 652. Para um experimento no qual estudantes podem construir uma fotocélula, veja G. P. Smestad and M. Grätzel, "Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter," *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 752. Kits com células solares para estudantes podem ser adquiridos em <http://ice.chem.wisc.edu/Catalog.html>

25. <http://www.greatcell.com>

26. C. Lee, J.-H. Yuan, H. Choi, S. O. Kang, J. Ko, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, and Md. K. Nazceeruddin, "Phenomenally High Molar Extinction Coefficient Sensitizer with 'Donor-Acceptor' Ligands for Dye-Sensitized Solar Cell Applications," *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2267.

27. A. Settle, "Uranium to Electricity: The Chemistry of the Nuclear Fuel

Cycle," *J. Chem. Ed.* **2009**, 86, 316.

28. K. A. Kneas, W. Xu, J. N. Demas, and B. A. DeGraff, "Dramatic Demonstration of Oxygen Sensing by Luminescence Quenching," *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 696.

29. Y.-E. L. Koo, Y. Can, R. Kopelman, S. M. Koo, M. Brasuel, and M. A. Philbert, "Real-Time Measurements of Dissolved Oxygen Inside Living Cells by Organically Modified Silicate Fluorescent Nanosensors," *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2498.

30. R. R. Islangulov, D. V. Kozlov, and F. N. Castellano, "Low Power Upconversion Using MLCT Sensitizers," *Chem. Commun.* **2005**, 3776. For red-to-yellow and red-to-green upconversion, see T. N. Singh-Rachford, A. Haeefe, R. Ziessel, and F. N. Castellano, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16164.

31. M. D. DeGrandpre, M. M. Baehr, and T. R. Hammar, "Calibration-Free Optical Chemical Sensors," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 1152.

32. Uma distribuição de Poisson é válida quando (a) todos os resultados possíveis são aleatórios e independentes uns dos outros, (b) o valor máximo possível de n é um número grande e (c) o valor médio de n é uma pequena fração do valor máximo possível.

Capítulo 19

1. K. L. Bechtel, R. N. Zare, A. A. Kachanov, S. S. Sanders, and B. A. Paldus, "Cavity Ring-Down Spectroscopy for HPLC," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 1177; B. Bahnev, L. van der Sneppen, A. E. Wiskerke, F. Ariese, C. Gooijer, and W. Uhachs, "Miniaturized Cavity Ring-Down Detection in a Liquid Flow Cell," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 1188.

2. www.picarro.com

3. A. Bergh, G. Craford, A. Duggal, and R. Haitz, "The Promise and Challenge of Solid-State Lighting," *Physics Today*, December 2001, p. 42; H. Sevan, S. Müller, H. Rudmann, and M. F. Rubner, "Using Organic Light-Emitting Electrochemical Thin-Film Devices to Teach Materials Science," *J. Chem. Ed.* **2004**, 81, 1620.

4. J. M. Kauffman, "Water in the Atmosphere," *J. Chem. Ed.* **2004**, 81, 1229.

5. S. K. Lower, "Thermal Physics (and Some Chemistry) of the Atmosphere," *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 837; W. C. Trogler, "Environmental Chemistry of Trace Atmospheric Gases," *J. Chem. Ed.* **1995**, 72, 973.

6. S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H. L. Miller, eds., "IPCC, 2007: Summary for Policymakers," em *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Cambridge: Cambridge University Press, 2007).

7. M. G. D. Baumann, J. C. Wright, A. B. Ellis, T. Kuech, and G. C. Lisensky, "Diode Lasers," *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 89; T. Imasaka and N. Ishibashi, "Diode Lasers and Practical Trace Analysis," *Anal. Chem.* **1990**, 62, 363A.

8. S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode: The Complete Story* (Heidelberg: Springer, 2000).

9. W. E. L. Grossman, "The Optical Characteristics and Production of Diffraction Gratings," *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 741.

10. G. C.-Y. Chan and W. T. Chan, "Beer's Law Measurements Using Non-Monochromatic Light Sources — A Computer Simulation," *J. Chem. Ed.* **2001**, 78, 1285.

11. J. C. Travis et al., "Intrinsic Wavelength Standard Absorption Bands in Holmium Oxide Solution for UV/Visible Molecular Absorption Spectrophotometry," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, 34, 41.

12. www.oceanoptics.com. Veja espectrômetros e a seguir padrões.

13. K. Palczewski et al., "Crystal Structure of Rhodopsin," *Science* **2000**, 289, 739.

14. S. C. Denson, C. J. S. Pommier, and M. B. Denton, "The Impact of Array Detectors on Raman Spectroscopy," *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 67; J. M. Harnly and R. E. Fields, "Solid-State Array Detectors for Analytical Spectrometry," *Appl. Spectrosc.* **1997**, 51, 334A; Q. S. Hanley, C. W. Earle, F. M. Pennebaker, S. P. Madden, and M. B. Denton, "Charge-Transfer Devices in Analytical Instrumentation," *Anal. Chem.* **1996**, 68, 661A; J. V. Sweedler, K. L. Ratzlaff, and M. B.

Denton, eds., *Charge Transfer Devices in Spectroscopy* (New York: VCH, 1994).

15. J. C. Pales and C. D. Keeling, "The Concentration of Atmospheric Carbon Dioxide in Hawaii," *J. Geophys. Res.* **1965**, 70, 6053; V. N. Smith, "A Recording Infrared Analyzer," *Instruments* **1953**, 9, 421.

16. U. Resch-Genger, D. Pfeifer, C. Monte, W. Pilz, A. Hoffmann, M. Spieles, K. Rurack, J. Hollandt, D. Taubert, B. Schönenberger, and P. Nording, "Traceability in Fluorimetry: Part 11. Spectral Fluorescence Standards," *J. Fluoresc.* **2005**, 15, 314.

17. F. Baldini, A. N. Chester, J. Homola, and S. Martellucci, *Optical Chemical Sensors* (Dordrecht, Netherlands: Springer, 2006).

18. A. S. Kocincova, S. M. Borisov, C. Krause, and O. S. Wolfbeis, "Fiber-Optic Microsensors for Simultaneous Sensing of Oxygen and pH, and of Oxygen and Temperature," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 8486; D. Citterio, J. Takeda, M. Kosugi, H. Hisamoto, S.-I. Sasaki, H. Komatsu, and K. Suzuki, "pH-Independent Fluorescent Chemosensor for Highly Selective Lithium Ion Sensing," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 1237; W. Tan, R. Kopenman, S. L. R. Barker, and M. T. Miller, "Ultrasensitive Optical Sensors for Cellular Measurements," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 606A; S. L. R. Barker, Y. Zhao, M. A. Marletta, and R. Kopelman, "Cellular Applications of a Fiber-Optic Biosensor Based on a Dye-Labeled Guanylate Cyclase," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 2071; M. Kuratli and E. Pretsch, "SO₂-Selective Optodes," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 85.

19. Z. Rosenzweig and R. Kopelman, "Analytical Properties and Sensor Size Effects of a Micrometer-Sized Optical Fiber Glucose Biosensor," *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1408.

20. C. Preininger, I. Klimant, and O. S. Wolfbeis, "Optical Fiber Sensor for Biological Oxygen Demand," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1841.

21. J. T. Bradshaw, S. B. Mendes, and S. S. Saavedra, "Planar Integrated Optical Waveguide Spectroscopy," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 28A.

22. J. Homola, ed., *Surface Plasmon Resonance Based Sensors* (New York: Springer, 2006); D. J. Campbell and Y. Xia, "Plasmons: Why Should We Care?" *Chem. Ed.* **2007**, 84, 91; J. Homola, "Present and Future of Surface Plasmon Resonance Biosensors," *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 377, 528.

23. P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd ed. (Hoboken, NJ: Wiley, 2007) e W. D. Perkins, "Fourier Transform-Infrared Spectroscopy," *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, A5; *ibid.* **1987**, 64, A269, A296.

24. Técnicas digitais e eletrônicas para melhorar a relação sinal/ruído: T. C. O'Haver, "An Introduction to Signal Processing in Chemical Measurement," *J. Chem. Ed.* **1991**, 68, A147; M. G. Prais, "Spreadsheet Exercises for Instrumental Analysis," *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 488; R. Q. Thompson, "Experiments in Software Data Handling," *J. Chem. Ed.* **1985**, 62, 866; B. H. Vassos and L. López, "Signal-to-Noise Improvement," *J. Chem. Ed.* **1985**, 62, 542; K. Overway, "FT Digital Filtering: Simulating Fourier Transform Apodization via Excel," *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 1151; M. P. Eastman, G. Kostal, and T. Mayhew, "An Introduction to Fast Fourier Transforms Through the Study of Oscillating Reactions," *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 453.

25. G. M. Hieftje, "Signal-to-Noise Enhancement Through Instrumental Techniques," *Anal. Chem.* **1972**, 44, 81A [No. 6], 69A [No. 7]; D. C. Tardy, "Signal Averaging," *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 64S; Veja também T. Kaneta, "Hadamard Transform CE," *Anal. Chem.* **2001**, 73, 540A.

26. N. N. Sesi, M. W. Borer, T. K. Starn, and G. M. Hieftje, "A Standard Approach to Collecting and Calculating Noise Amplitude Spectra," *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 788.

27. M. L. Salit and G. C. Turk, "A Drift Correction Procedure," *Anal. Chem.* **1998**, 70, 3184.

28. L. D. Rothman, S. R. Crouch, and J. D. Ingle, Jr., "Theoretical and Experimental Investigation of Factors Affecting Precision in Molecular Absorption Spectrophotometry," *Anal. Chem.* **1975**, 47, 1226.

29. Dado que as diferenças de potencial V_{dif}^0 e V_{ref}^0 sejam registradas com solvente puro em ambas as células. Dado que as diferenças de potencial V_{dif} e V_{ref} sejam registradas com a amostra em uma célula e o solvente na outra célula. A absorvância está relacionada com essas diferenças de potencial através de $A = -\log[(1 + V_{\text{dif}}/V_{\text{ref}})(1 + V_{\text{dif}}^0/V_{\text{ref}}^0)]$.

Capítulo 20

1. E. R. Denoyer, K. I. Fredeen, and J. W. Hager, "Laser Solid Sampling for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **1991**, 63, 445A; K. Niemax, "Laser Ablation — Reflections on a Very Complex Technique for Solid Sampling," *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 370, 322. O maior desafio para a técnica de ablação por laser, acoplada à espectrometria de massas, é a análise quantitativa. Um esquema apropriado para análise semiquantitativa, sem o uso de padrões, comparando o sinal proveniente de cada elemento com o sinal total da espectrometria de massa: A. M. Leach and G. Hieftje, "Standardless Semiquantitative Analysis of Metals Using Single-Shot Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Time-of-Flight Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **2001**, 73, 2959.

2. L. H. J. Lajunen and P. Perämäki, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004); M. Cullen, *Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis* (Oxford: Blackwell, 2003); J. R. Dean and D. J. Ando, *Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy* (New York: Wiley, 2002); J. A. C. Broekaert, *Analytical and Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas* (Weinheim: Wiley-VCH, 2002); L. Ebdon, E. H. Evans, A. S. Fisher, and S. I. Hill, *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry* (Chichester: Wiley, 1998).

3. Excelentes módulos de treinamento estão disponíveis em www.academysavant.com

4. M. J. Holden, S. A. Rabb, Y. B. Tewari, and M. R. Winchester, "Traceable Phosphorus Measurements by ICP-OES and HPLC for the Quantitation of DNA," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 1536.

5. History: A. Walsh, "The Development of Atomic Absorption Methods of Elemental Analysis 1952–1962," *Anal. Chem.* **1991**, 63, 933A; B. V. L'vov, "Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry," *Anal. Chem.* **1991**, 63, 924A.

6. D. L. Pfeil and A. Reed, "Automating the Digestion and Determination of Mercury in a Variety of Environmental Sample Matrices," *Am. Lab.*, March 2002, p. 26.

7. D. Pfeil, "When U.S. EPA Method 245.7 (Determination of Hg by Atomic Fluorescence) Is Approved, Will You Be Ready?" *Am. Lab.*, August 2005, p. 26.

8. Para alguns aspectos históricos, veja R. F. Jarrell, "A Brief History of Atomic Emission Spectrochemical Analysis, 1666–1950," *Chem. Ed.* **2000**, 77, 573; R. F. Jarrell, F. Brech, and M. J. Gustafson, "A History of Thermo Jarrell Ash Corporation and Spectroscopist Richard F. Jarrell," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 592; U. M. Hieftje, "Atomic Emission Spectroscopy — It Lasts and Lasts and Lasts," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 577.

9. R. J. Stolzberg, "Optimizing Signal-to-Noise Ratio in Flame Atomic Absorption Using Sequential Simplex Optimization," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 834; C. R. Dockery, M. J. Blew, and S. R. Goode, "Visualizing the Solute Vaporization Interference in Flame Atomic Absorption Spectroscopy," *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 854.

10. D. J. Butcher and I. Sneddon, *A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (New York: Wiley, 1998).

11. J. B. Voit, "Low-Level Determination of Arsenic in Drinking Water," *Am. Lab. News Ed.*, February 2002, p. 62.

12. M. Hornung and V. Krivan, "Determination of Trace Impurities in Tungsten by Direct Solid Sampling Using a Transversely Heated Graphite Tube," *Anal. Chem.* **1998**, 70, 3444.

13. U. Schäffer and V. Krivan, "Analysis of High Purity Graphite and Silicon Carbide by Direct Solid Sampling Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry," *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 371, 859; R. Nowka and H. Müller, "Direct Analysis of Solid Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry," *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 359, 132; J. Štupar and F. Dolinšek, "Determination of Chromium, Manganese, Lead, and Cadmium in Biological Samples Including Hair using Direct Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry," *Spectrochim. Acta* **1996**, 51, 665.

14. J. Y. Cabon, "Influence of Experimental Parameters on the Determination of Antimony in Seawater by Atomic Absorption Spectrometry," *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 374, 1282.

15. D. L. Styris and D. A. Redfield, "Mechanisms of Graphite Furnace Atomization of Aluminum by Molecular Beam Sampling Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2891.
16. S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications* (Chichester: Wiley, 2007); J. R. Dean, *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy* (Chichester: Wiley, 2005); S. Greenfield. "Invention of the Annular Inductively Coupled Plasma as a Spectroscopic Source," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 584.
17. V. B. E. Thomsen, G. J. Roberts, and D. A. Tsourides, "Vacuumless Spectrochemistry in the Vacuum Ultraviolet," *Am. Lab.*, August 1997, p. 18H.
18. V. B. E. Thomsen, "Why Do Spectral Lines Have a Linewidth?" *J. Chem. Ed.* **1995**, 72, 616.
19. Uma medida melhor do ruído é o ruído rms (Equação 19-14), cujo valor é ~5 vezes menor que o ruído pico a pico. Portanto, 2 vezes o nível de ruído pico a pico é ~10 vezes o ruído rms. O limite de detecção que é 2 vezes o nível de ruído pico a pico é próximo ao limite de quantificação na Equação 5-6. A lição é que você deve definir como expressar um limite de detecção quando você registra um.
20. Dados da Sigma-Aldrich. M. Weber and J. Wüthrich. www.sigma-aldrich.com/tracecert
21. J.-M. Mermet, A. Cosnier, S. Velasquez, and S. Lebouil, "Efficient Use of Spectral Information Through Multiline Analysis in ICP-AES," *Am. Lab. News Ed.*, August 2007, p. 16.
22. Um diagnóstico para se a emissão a partir de um plasma de argônio será sensível aos efeitos de matriz é a razão entre a emissão de átomos de Mg^+ e Mg (em 280,270 e 285,213 nm, respectivamente). Quando a intensidade relativa está acima de 10, o plasma não é sensível a variações na matriz da amostra. Quando a razão está abaixo de 4, há alta sensibilidade aos efeitos da matriz. Veja J.-M. Mermet, "Mg as a Test Element for ICP Atomic Emission Diagnostics," *Anal. Chim. Acta* **1991**, 250, 85 and J.-M. Mermet and E. Poussel, "ICP Emission Spectrometers: Analytical Figures of Merit," *Appl. Spectros.* **1995**, 49[10], 12A. As intensidades das duas linhas têm que ser corrigidas para eficiências de difração diferentes nos dois comprimentos de onda. (J. W. Olesik, J. A. Kinser, and B. Harkleroad, "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Using Nebulizers with Widely Different Sample Consumption Rates," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 2022.)
23. B. Hattendorf, C. Latkoczy, and D. Günther, "Laser Ablation-ICPMS," *Anal. Chem.* **2003**, 75, 341A; R. E. Russo, X. Mao, and S. S. Mao, "The Physics of Laser Ablation in Microchemical Analysis," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 71A.
24. J. S. Becker. *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications* (Chichester: Wiley, 2008); R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS* (New York: Marcel Dekker, 2004); H. E. Taylor, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry* (San Diego: Academic Press, 2001); C. M. Barshick, D. C. Duckworth, and D. H. Smith, eds., *Inorganic Mass Spectrometry* (New York: Marcel Dekker, 2000); S. J. Hill, ed., *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications* (Sheffield, England: Sheffield Academic Press, 1999); A. Montaser, ed., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (New York: Wiley, 1998); G. Holland and S. D. Tanner, eds., *Plasma Source Mass Spectrometry* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997, 1999).
25. M. J. Felton, "Plasma Opens New Doors in Isotope Ratio MS," *Anal. Chem.* **2003**, 75, 119A.
26. R. Wahlen, L. Evans, J. Turner, and R. Hearn, "The Use of Collision/Reaction Cell ICP-MS for the Determination of Elements in Blood and Serum Samples," *Spectroscopy*, December 2005, p. 84.
27. L. Moens and N. Jakubowski, "Double-Focusing Mass Spectrometers in ICPMS," *Anal. Chem.* **1998**, 70, 251A; F. A. M. Planchon, C. F. Boutron, C. Barbante, E. W. Wolff, G. Cozzi, V. Gaspari, C. P. Ferrari, and P. Cescon, "Ultrasensitive Determination of Heavy Metals at the Sith-pg/g Level in Ultraclear Antarctic Snow Samples by Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry," *Anal. Chim. Acta* **2001**, 450, 193.
28. Y. Sohrin, S. Urushihara, S. Nakatsuka, T. Kono, E. Higo, T. Minami, K. Norisuye, and S. Umetani, "Multielemental Determination of GEOTRACES Key Trace Metals in Seawater by ICPMS after Preconcentration Using an Ethylenediaminetriacetic Acid Chelating Resin," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 6267; Y. Nakagawa, M. L. Firdaus, K. Norisuye, Y. Sohrin, K. Irisawa, and T. Hirata, "Precise Isotopic Analysis of Mo in Seawater Using Multiple Collector-Inductively Coupled Mass Spectrometry Coupled with a Chelating Resin Column Preconcentration Method," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 9213.
29. D. R. Bandura, V. I. Baranov, and S. D. Tanner, "Reaction Chemistry and Collisional Processes in Multipole Devices for Resolving Isobaric Interferences in ICP-MS," *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 370, 454; D. R. Bandura, V. I. Baranov, and S. D. Tanner, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer with Axial Field in a Quadrupole Reaction Cell," *J. Am. Soc. Mass Spec.* **2002**, 13, 1176.
30. L. Wittmers, Jr., A. Aufderheide, G. Rapp, and A. Alich, "Archaeological Contributions of Skeletal Lead Analysis," *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 669.
31. V. Cheatn, G. Lawson, I. Lechner, and R. Desrosiers, "Recent Metal Pollution in Agassiz Ice Cap," *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 3974.
32. A. Bazi, B. Kreuz, and J. Fischer, "Determination of Calcium in Cereal with Flame Atomic Absorption Spectroscopy," *J. Chem. Ed.* **2004**, 81, 1442.
33. L. Perring and M. Basic-Dvorzak, "Determination of Total Tin in Canned Food Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy," *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 235.

Capítulo 21

1. W. J. Showers, R. Barrick, and B. Genna, "Isotopic Analysis of Dinosaur Bones," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 142A.
2. F. Klink, *Introduction to Protein and Peptide Analysis with Mass Spectrometry* (Fullerton, CA: Academy Savant, 2004), computer training Program C/v1SP-10.
3. W.-P. Peng, Yang, M.-W. Kang, Y. T. Lee, and H.-C. Chang, "Measuring Masses of Single Bacterial Whole Cells with a Quadrupole Ion Trap," *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11766-11767; J. J. Jones, M. J. Stump, R. C. Fleming, J. O. Lay, Jr., and C. L. Wilkins, "Investigation of MALDI-TOF and FT-MS Techniques for Analysis of *Escherichia coli* Whole Cells," *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1340.
4. Z. Nie, Y.-K. Tzeng, H.-C. Chang, C.-C. Chiu, C.-Y. Chang, C.-M. Chang, and M.-H. Tao, "Microscopy-Based Mass Measurement of a Single Whole Virus in a Cylindrical Ion Trap," *Angew Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8131.
5. J. T. Watson and O. D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry*, 4th ed. (Chichester: Wiley, 2007); E. de Hoffmann and V. Stroobant. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, 3rd ed. (Chichester: Wiley, 2007); C. Dass, *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry* (Wenheim: Wiley-VCH, 2007); J. H. Gross, *Mass Spectrometry: A Textbook* (Berlin: Springer-Verlag, 2004); K. Doward. *Mass Spectrometry: A Foundation Course* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004); C. G. Herbert and R. A. W. Johnstone, *Mass Spectrometry Basics* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2002); R. K. Boyd, C. Basic, and R. A. Bethern, *Trace Quantitative Analysis by Mass Spectrometry* (Chichester: Wiley, 2008); C. Dass, *Principles and Practice of Biological Mass Spectrometry* (New York: Wiley, 2001).
6. Módulos de treinamento em espectrometria de massa e cromatografia-espectrometria de massa estão disponíveis em www.academysavant.com
7. Para uma demonstração da espectrometria de massa, veja N. C. Grin and J. L. Sarquis, "Mass Spectrometry Analogy on the Overhead Projector," *J. Chem. Ed.* **1995**, 72, 930.
8. D. W. Koppenaai, C. J. Barinaga, M. B. Denton, R. P. Sperline, G. M. Hieftje, G. D. Schilling, F. J. Andrade, and J. H. Barnes, IV, "MS Detectors," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 419A.
9. O. D. Sparkman, "Evaluating Electron Ionization Mass Spectral Library Search Results," *J. Am. Soc. Mass Spectrom* **1996**, 7, 313.
10. Espectros de massas por ionização de elétrons de muitos compostos podem ser vistos em <http://webbook.nist.gov/chemistry>. Informações para a aquisição da base de dados NIST/EPA/NIH para espectros de massa podem ser encontradas em www.nist.gov/srd/nist1a.htm. Informações para a compra da base de dados *Wiley Registry of Mass Spectral Data* podem ser encontradas em www.wiley.com/WileyCDA.

11. O. Asvany, P. Kumar, P. B. Redlich, I. Hegemann, S. Schlemmer, and D. Marx, "Understanding the Infrared Spectrum of Bare CH_3^+ ," *Science* **2005**, 309, 1219.
12. J. D. Hearn and G. D. Smith, "A Chemical Ionization Mass Spectrometry Method for the Online Analysis of Organic Aerosols," *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2820.
13. I. T. Platzner, *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry* (New York: Wiley, 1997).
14. W. Chen and M. V. Orna, "Recent Advances in Archaeological Chemistry," *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, 485.
15. A. M. Pollard and C. Heron, *Archaeological Chemistry*, 2nd ed, (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008).
16. R. A. Gross, Jr., "A Mass Spectral Chlorine Rule for Use in Structure Determinations in Sophomore Organic Chemistry," *J. Chem. Ed.* **2004**, 81, 1161.
17. J. T. Watson and K. Biernann, "High-Resolution Mass Spectra of Compounds Emer in from a Gas Chromatograph," *Anal. Chem.* **1964**, 36, 1135. Um artigo clássico sobre cromatografia de gás/espectrometria de massa.
18. R. M. Smith. *Understanding Mass Spectra: A Basic Approach*, 2nd ed. (Hoboken, NJ: Wiley, 2004).
19. P. E. Miller and M. B. Denton, "The Quadrupole Mass Filter: Basic Operating Concepts," *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 617; M. Henchman and C. Steel, "Design and Operation of a Portable Quadrupole Mass Spectrometer for the Undergraduate Curriculum," *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 1042; C. Steel and M. Henchman, "Understanding the Quadrupole Mass Filter through Computer Simulation," *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 1049; J. J. Leary and R. L. Schidt, "Quadrupole Mass Spectrometers: An Intuitive Look at the Match," *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, 1142.
20. R. J. Cotter. *Time-of-Flight Mass Spectrometry* (Washington, DC: American Chemical Society, 1997); R. J. Cotter, "The New Time-of-Flight Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 445A.
21. Z. Ziegler, "Ion Traps Come of Age," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 49A; C. M. Henry, "The incredible Shrinking Mass Spectrometers," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 264A; R. G. Cooks and R. E. Kaiser, Jr., "Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry," *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 213.
22. G. A. Eiceman and J. A. Stone, "Ion Mobility Spectrometers in National Defense," *Anal. Chem.* **2004**, 76, 392A; H. H. Hill, W. F. Siems, R. H. St. Louis, and D. G. McMinn, "Ion Mobility Spectrometry," *Anal. Chem.* **1990**, 62, 1201A; G. A. Eiceman and Z. Karpas, *Ion Mobility Spectrometry*, 2nd ed. (Boca Raton, FL: Taylor & Franck CRC Press, 2005).
23. C. S. Kaddis and J. A. Loo, "Native Protein MS and Ion Mobility: Large Flying Proteins with ESI," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 1778.
24. E. J. Davis, P. Dwivedi, M. Tarn, W. F. Sierris, and H. H. Hill, "High-Pressure Ion Mobility Spectrometry," *Anal. Chem.* **2009**, 81, 3270.
25. H.-J. Hübschmann, *Handbook of GC/MS: Fundamentals and Applications* (Weinheirn: Wiley-VCH, 2001); W. M. A. Niessen, ed., *Current Practice of Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2001); M. Oehme, *Practical introduction to GC-MS Analysis with Quadrupoles* (Heidelberg: Hilthig Verlag, 1998); F. G. Kitson, B. S. Larsen, and C. N. McEwen, *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide* (San Diego, CA: Academic Press, 1996).
26. B. Ardrey, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: An Introduction* (Chichester, UK: Wiley, 2003); W. M. A. Niessen, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, 3rd ed. (Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2001); M. S. Lee, *LC/MS Applications in Drug Development* (New York: Wiley, 2002); J. Abian, "Historical Feature: The Coupling of Gas and Liquid Chromatography with Mass Spectrometry," *J. Mass Spectrom.* **1999**, 34, 157.
27. M. M. Vestling, "Using Mass Spectrometry for Proteins," *J. Chem. Ed.* **2002**, 80, 122; C. M. Henry, "Winning Ways," *Chem. Eng. News*, 18 November 2002, p. 62.
28. R. B. Cole, ed., *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation, and Applications* (New York: Wiley, 1997).
29. G. J. van Berkel and V. Kertesz, "Using the Electrochemistry of the Electrospray Ion Source," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 5510; S. Liu, W. J. Griffiths, and J. Sjöyall, "On-Column Electrochemical Reactions Accompanying the Electrospray Process," *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1022.
30. S. R. Mabbett, L. W. Zilch, J. T. Maze, J. W. Smith, and M. F. Jarrold, "Pulsed Acceleration Charge Detection Mass Spectrometry: Application to Weighing Electrosprayed Droplets," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 8431.
31. W. P. Duncan and P. D. Perkins, "LC-MS with Simultaneous Electrospray and Atmospheric Pressure Chemical Ionization," *Am. Lab.*, March 2005, p. 28.
32. A. R. Batt, M. S. Kostich, and J. M. Lazorchak, "Analysis of Ecologically Relevant Pharmaceuticals in Wastewater and Surface Water Using Selective Solid-Phase Extraction and UPLC-MS/MS," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 5021; M. Schultz and E. T. Furlong, "Trace Analysis of Antidepressant Pharmaceuticals and Their Select Degradates in Aquatic Matrixes by LC/ESI/MS/MS," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 1756; M. J. M. Buena, A. Agüera, M. J. Gomez, M. D. Hernando, J. F. Garcia-Reyes, and A. R. Fernandez-Alba, "Application of Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 9372; C. Postigo, M. J. Lopez de Alda, and D. Barceló, "Fully Automated Determination in the Low Nanogram per Liter Level of Different Classes of Drugs of Abuse in Sewage Water by On-Line Solid-Phase Extraction-Liquid Chromatography-Electrospray-Tandem Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 3123.
33. C. Fenselau, "MALDI MS and Strategies for Protein Analysis," *Anal. Chem.* **1997**, 69, 661A; R. W. Nelson, D. Nedelkov, and K. A. Tubbs, "Biomolecular Interaction Analysis Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 405A; J. J. Thomas, R. Bakhtiar, and G. Siuzdak, "Mass Spectrometry in Viral Proteomics," *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 179; A. P. Snyder, *Interpreting Protein Mass Spectra* (Washington, DC: American Chemical Society, 2010); S. C. Moyer and R. J. Cotter, "Atmospheric Pressure MALDI," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 469A.
34. S. S. Rubakhin, W. T. Greenough, and J. V. Sweedler, "Spatial Profiling with MALDI MS: Distribution of Neuropeptides Within Single Neurons," *Am. Chem.* **2003**, 75, 5374.
35. S. A. Hofstadler, R. Bakhtiar, and R. D. Smith, "Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Instrumentation and Spectral Interpretation," *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, A82.
36. R. Bakhtiar, R. Hofstadler, and R. D. Smith, "Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Characterization of Peptides and Proteins," *J. Chem. Ed.* **1996**, A118; C. E. C. A. Hop and R. Bakhtiar, "Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Applications in Inorganic Chemistry and Synthetic Polymer Chemistry," *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, A162.
37. S. D. Fuerstenau, W. H. Benner, J. J. Thomas, C. Brugidou, B. Bothner, and G. Siuzdak, "Mass Spectrometry of an Intact Virus," *Angew. Chem, Int. Ed.* **2001**, 40, 542.
38. Íons com cargas múltiplas podem ser convertidos predominantemente em íons com uma única carga por meio de uma descarga elétrica na região entre o injetor do eletrospray e o analisador de massa. Com um espectrômetro de tempo de voo, capaz de medir elevados valores de m/z , íons monocarregados simplificam muito a análise de proteínas. D. D. Ebeling, M. S. Westphall, M. Scalf, and L. M. Smith, "Corona Discharge in Charge Reduction Electrospray Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5158.
39. J. J. Coon, "Collisions or Electrons? Protein Sequence Analysis in the 21st Century," *Anal. Chem.* **2009**, 81, 3208.
40. G. C. McAlister, D. Phanstiel, D. M. Good, W. T. Berggren, and J. J. Coon, "Implementation of Electron-Transfer Dissociation on a Hybrid Linear Ion Trap-Orbitrap Mass Spectrometer," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 3525. Um modo alternativo de usar o coletor de íons linear para dissociação por transferência de elétrons é descrito por X. Liang, J. W. Hager, and S. A. McLuckey, "Transmission Mode ion-kit Electron-Transfer Dissociation In a Linear Ion Trap," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 3363.
41. S. L. Hubler, A. Jue, J. Keith, G. C. McAlister, G. Craciun, and J. J. Coon, "Valence Parity Renders z-Type Ions Chemically Distinct," *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6388.
42. JEOL DART Applications Notelook. www.jeolusa.com

43. Z. Tokáts, J. M. Wiseman, B. Gologan, and R. G. Cooks, "Mass Spectrometry Sampling Under Ambient Conditions with Desorption Electrospray Ionization," *Science* **2004**, 306, 471.
44. S. D. Maleknia and K. M. Downard, "Charge Ratio Analysis Method: Approach for the Deconvolution of Electrospray Mass Spectra," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 111.
45. F. He, C. L. Hendrickson, and A. G. Marshall, "Baseline Mass Resolution of Peptide Isobars: A Record for Molecular Mass Resolution," *Anal. Chem.* **2001**, 73, 647.
46. R. Chaler, J. O. Grimalt, C. Pelejero, and E. Calvo, "Sensitivity Effects in $U_{37}^{K'}$ Paleotemperature Estimation by Chemical Ionization Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5892.
47. L. Charles and D. Pépin, "Electrospray Ion Chromatography-Tandem Mass Spectrometry of Oxyhalides at Sub-ppb Levels," *Anal. Chem.* **1998**, 70, 353.
48. J. D. Fassett and P. J. Paulsen, "Isotope Dilution Mass Spectrometry for Accurate Elemental Analysis," *Anal. Chem.* **1989**, 61, 643A.

Capítulo 22

1. I. T. Michalowski, "Effect of Mutual Solubility of Solvents in Multiple Liquid-Liquid Extraction," *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 1267.
2. Derivado de Joshua Erickson, um estudante da Utah Valley State College.
3. K. Ueno, T. Imamura, and K. L. Cheng, *CRC Handbook of Organic Analytical Reagents*, 2nd ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 1992), pp. 431-444.
4. R. P. Paradkar and R. R. Williams, "Micellar Colorimetric Determination of Dithizone Metal Chelates," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 2752.
5. S. Maji, S. Lahiri, B. Wierczinski, and G. Korschinek, "Separation of Trace Level Hafnium from Tungsten: A Step Toward Solving an Astronomical Puzzle," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2303.
6. H. H. Strain and J. Sherma, "M. Tswett: Adsorption Analysis and Chromatographic Methods," *J. Chem. Ed.* **1967**, 44, 238 (uma tradução do artigo original de Tswett); H. Strain and J. Sherma, "Michael Tswett's Contributions to Sixty Years of Chromatography," *J. Chem. Ed.* **1967**, 44, 235; L. S. Ettre, "M. S. Tswett and the Invention of Chromatography," *LCGC* **2003**, 21, 458; L. S. Ettre, "The Birth of Partition Chromatography," *LCGC* **2001**, 19, 506; L. S. Ettre, "The Story of Thin-Layer Chromatography," *LCGC* **2001**, 19, 712; L. S. Ettre, "A. A. Zhuykhovitskii — A Russian Pioneer of Gas Chromatography," *LCGC* **2000**, 18, 1148; V. R. Meyer, "Michael Tswett and His Method," *Au. Chem.* **1997**, 69, 284A; Ya. I. Yashin, "History of Chromatography (1903-1993)," *Russ. J. Anal. Chem.* **1994**, 49, 939; K. I. Sakodinskii, "Discovery of Chromatography by M. S. Tsvet" *Russ. J. Anal. Chem.* **1994**, 48, 897.
7. L. S. Ettre, "The Rebirth of Chromatography 75 Years Ago," *LCGC* **2007**, 25, 640.
8. C. F. Poole, *The Essence of Chromatography* (Amsterdam: Elsevier, 2003) (um tratamento de pós-graduação da teoria e técnicas específicas); J. M. Miller, *Chromatography: Concepts and Contrasts*, 2nd ed. (Hoboken, NJ: Wiley, 2005).
9. L. V. Heumann, "Colorful Column Chromatography: A Classroom Demonstration of a Three-Component Separation," *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 524; M. J. Samide, "Separation Anxiety: An In-Class Game Designed to Help Students Discover Chromatography," *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 1512; C. A. Smith and F. W. Villaescusa, "Simulating Chromatographic Separations in the Classroom," *J. Chem. Ed.* **2003**, 80, 1023.
10. H. Schmidt-Traub, ed., *Preparative Chromatography of Fine Chemicals and Pharmaceutical Agents* (Weinheim: Wiley-VCH, 2005); S. Miller, "Prep LC Systems NT Chemical Separations," *Anal. Chem.* **2003**, 75, 477A; R. E. Majors, "The Role of the Column in Preparative HPLC," *LCGC* **2004**, 22, 416; A. Brandt and S. Kueppers, "Practical Aspects of Preparative HPLC in Pharmaceutical Development and Production," *LCGC* **2002**, 20, 14.
11. L. R. Snyder and J. W. Dolan, *High-Performance Gradient Elution* (Hoboken, NJ: Wiley, 2007), Equation V.15.

12. J. P. Foley and J. G. Dorsey, "Equations for Calculation of Chromatographic Figures of Merit for Ideal and Skewed Peaks," *Anal. Chem.* **1983**, 55, 730; B. A. Bidlingmeyer and F. V. Warren, Jr., "Column Efficiency Measurement," *Anal. Chem.* **1984**, 56, 1583A.
13. M. T. Bowser, G. M. Bebault, X. Peng, and D. D. Y. Chen, "Redefining the Separation Factor: Pathway to a Unified Separation Science," *Electrophoresis* **1997**, 18, 2928. A equação convencional é a

$$\text{resolução} = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'_2}{1 + k'_{\text{méd}}} \right), \text{ em que } \alpha \text{ é a retenção relativa,}$$

k'_2 é o fator de retenção para o componente mais retido e $k'_{\text{méd}}$ é o fator de retenção média para os dois componentes. Esta expressão é

equivalente a $\frac{\sqrt{N}}{4} (\gamma - 1)$ para picos pouco separados, para os quais $k'_A \approx k'_B \approx k'_{\text{méd}}$.

14. J. C. Giddings, *Unified Separation Science* (New York: Wiley, 1991); S. Hawkes, "Modernization of the van Deemter Equation for Chromatographic Zone Dispersion," *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 393.
15. G. Desmet and K. Broeckhoven, "Equivalence of the Different C_m and C_s Term Expressions Used in Liquid Chromatography and a Geometrical Model Uniting Them," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 8076.
16. Para a simulação numérica de algumas formas de banda inclinadas, veja S. Sugata and Y. Abe, "An Analogue Column Model for Nonlinear Isotherms: The Test Tube Model," *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 406 e R. Sundheinn, "Column Operations: A Spreadsheet Model," *J. Chem.* **1992**, 69, 1003.
17. A. Felinger, "Molecular Movement in an FIPLC Column: A Stochastic Analysis," *LCGC* **2004**, 22, 642; J. C. Giddings, *Dynamics of Chromatography* (New York: Marcel Dekker, 1965).

Capítulo 23

1. Excelentes módulos de treinamento estão disponíveis em www.academysavant.com. Para exercícios que complementam a experiência de laboratório em cromatografia, veja D. C. Stone, "Teaching Chromatography Using Virtual Laboratory Exercises," *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 1488.
2. J. V. Hinshaw and L. S. Ettre, *Introduction to Open Tubular Gas Chromatography* (Cleveland, OH: Advanstar Communications, 1994); H. M. McNair and J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography* (New York: Wiley, 1998); R. L. Grob and F. F. Barry, eds., *Modern Practice of Gas Chromatography* (Hoboken, NJ: Wiley, 2004), E. E. Barry and R. L. Grob, *Columns for Gas Chromatography* (Hoboken, NJ: Wiley, 2007).
3. E. Cremer e F. Prior exploraram inicialmente a cromatografia de adsorção gás-sólido em meados da década de 1940 na Universidade de Innsbruck na Áustria. A cromatografia de partição gás-líquido é atribuída a A. J. P. Martin e A. T. James em 1950-1952 no Instituto Nacional Britânico de Pesquisa Médica. Veja L. S. Ettre, "The Beginnings of Gas Adsorption Chromatography 60 Years Ago," *LCGC* **2008**, 26, 48.
4. A. Wollrab, "Lecture Experiments in Gas-Liquid Chromatography," *J. Chem. Ed.* **1982**, 59, 1042; C. E. Bricker, M. A. Taylor, and K. E. Kolb, "Simple Classroom Demonstration of Gas Chromatography," *J. Chem. Ed.* **1981**, 58, 41.
5. R. E. Majors, "The Art and Science of GC Capillary Column Production," *LCGC* **2007**, 25, 616; L. S. Ettre, "Evolution of Capillary Columns for Gas Chromatography," *LCGC* **2001**, 19, 48.
6. V. R. Meyer, "Amino Acid Racemization: A Tool for Fossil Dating," *Chemtech*, July 1992, p. 412.
7. A. M. Pollard and C. Heron, *Archaeological Chemistry* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1996) — um livro muito bom.
8. P. A. Levkin, A. Levkina, and V. Schurig, "Combining the Enantioselectivities of L-Valine Diamide and Permethylated β -Cyclodextrin in One Gas Chromatographic Chiral Stationary Phase," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 5143; I. Molnár-Perl, *Quantitation of Amino Acids and Amines by Chromatographs* (New York: Elsevier Science, 2005).
9. P. T. Cserhádi and E. Forgács, *Cyclodextrins in Chromatography* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2003); B. Haldar, A. Mallick, and N. Chattopadhyay, "Supramolecular inclusion in Cyclodextrins:

A Pictorial Spectroscopic Demonstration," *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 429; J. Hernández-Benito, M. P. Garcia-Santos, E. O'Brien, E. Calle, and J. Casado, "A Practical Integrated Approach to Supramolecular Chemistry III. Thermodynamics of Inclusion Phenomena," *J. Chem. Ed.* **2004**, 81, 540; B. D. Wagner, R. J. MacDonald, and M. Wagner, "Visual Demonstration of Supramolecular Chemistry: Fluorescence Enhancement upon Host-Guest Inclusion," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 178; D. Díaz, I. Vargas-Baca, and J. Graci-Mora, "β-Cyclodextrin Inclusion Complexes with Iodine," *J. Chem. Ed.* **1994**, 71, 708.

10. A. Berthod, "Chiral Recognition Mechanisms," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2093; T. J. Ward, "Chiral Separations," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 2863; A. Berthod, W. Li, and D. W. Armstrong, "Multiple Enantioselective Retention Mechanisms on Derivatized Cyclodextrin Gas Chromatographic Chiral Stationary Phases," *Anal. Chem.* **1992**, 64, 873; K. Bester, "Chiral Analysis for Environmental Applications," *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 376, 302.

11. I. E. N. Coker and P. J. Davis, "Experiments with Zeolites at the Secondary-School Level," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 1417.

12. Em corridas cromatográficas com programação de temperatura e pressão constante na entrada da coluna, a vazão diminui durante a corrida devido ao aumento da viscosidade do gás de arraste com o aumento da temperatura. Este efeito pode ser significativo (por exemplo, uma diminuição de 30% na velocidade linear para um aumento de 200°C na temperatura), de modo que é uma boa ideia ajustar-se o valor da velocidade linear inicial *acima* do valor ótimo, de tal forma que o valor desta velocidade não diminua marcadamente em relação ao valor ótimo. As equações para o cálculo das vazões em função da temperatura e da pressão são dadas por J. V. Hinshaw and L. S. Ettre, *Introduction to Open Tubular Gas Chromatography* (Cleveland, OH: Advanstar Communications, 1994) e L. S. Ettre and J. V. Hinshaw, *Basic Relationships of Gas Chromatography* (Cleveland, OH: Advanstar Communications, 1993).

13. R. Stevenson and D. Sparkman, "Chromatography in Times of Shortage: Points to Consider in Changing to Hydrogen for Your Carrier Gas," *Am. Lab.*, April 2009, p. 30.

14. J. V. Hinshaw, "The Retention Gap Effect," *LCGC* **2004**, 22, 524.

15. K. Grob, *Split and Splitless Injection for Quantitative Gas Chromatography* (New York: Wiley, 2001).

16. Técnicas e equipamentos para injeções de grandes volumes são descritas por S. M. Song, P. Marriott, P. Ryan, and P. Wynne, "Analytical Limbo: How Low Can You Go?" *LCGC* **2006**, 24, 1012.

17. A. N. Papas and M. F. Delaney, "Evaluation of Chromatographic Integrators and Data Systems," *Anal. Chem.* **1987**, 59, 55A.

18. K. J. V. Hinshaw, "The Flame Ionization Detector," *LCGC* **2005**, 23, 1262.

19. B. Erickson, "Measuring Nitrogen and Phosphorus in the Presence of Hydrocarbons," *Anal. Chem.* **1998**, 70, 599A.

20. S. Risticevic, V. H. Niri, D. Vuckovic, and J. Pawliszyn, "Recent Developments in Solid-Phase Microextraction," *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 393, 781; F. Pragst, "Application of Solid-Phase Microextraction in Analytical Toxicology," *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 388, 1393; J. B. Quintana and I. Rodríguez, "Strategies for the Microextraction of Polar Organic Contaminants in Water Samples," *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 384, 1447; P. Mayer, J. Tolls, J. C. M. Hermens, and D. MacKay, "Equilibrium Sampling Devices," *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 185A.

21. C. Bicci, E. Liberto, C. Cordero, B. Sgorbini, and P. Rubiolo, "Stir-Bar Sorptive Extraction and Headspace Sorptive Extraction: An Overview," *LCGC* **2009**, 27, 376.

22. K. Detimer and W. Engewald, "Absorbent Materials Commonly Used in Air Analysis for Adsorptive Enrichment and Thermal Desorption of Volatile Organic Compounds," *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 373, 490; M. Schneider and K.-U. Goss, "Systematic Investigation of the Sorption Properties of Tenax TA, Chromosorb 106, Porapak N, and Carboxpak F," *Anal. Chem.* **2009**, 813, 3017.

23. S. Cram, "How to Develop, Validate, and Troubleshoot Capillary GC Methods," American Chemical Society Shari Course, 1996.

24. J. De Zeeuw and M. Barnes, "Fast, Practical GC and GC-MS," *Am. Lab. News Ed.*, January 2007, p. 26.

25. Para otimização da cromatografia líquida e a gás por software, veja www.molnar-institut.com; J. V. Hinshaw, "Strategies for GC Optimization: Software," *LCGC* **2000**, 18, 1040.

26. J. J. Langenfeld, S. B. Hawthorne, and D. I. Miller, "Quantitative Analysis of Fuel-Related Hydrocarbons in Surface Water and Wastewater by Solid-Phase Microextraction," *Anal. Chem.* **1996**, 68, 144.

Capítulo 24

1. C. E. Burgess, P. N. Pearson, C. H. Learl, H. E. G. Morgans, L. Handley, R. D. Pancost, and S. Schouten, "Middle Eocene Climate Cyclicality in the Southern Pacific: Implications for Global Ice Volume," *Geology* **2008**, 36, 651; P. N. Pearson, B. E. van Dongen, C. J. Nicholas, R. D. Pancost, S. Schouten, J. M. Singano, and B. S. Wade, "Stable Warm Tropical Climate Through the Eocene Epoch," *Geology* **2007**, 35, 211; C. Huguet, J.-H. Kim, J. S. Sinninghe Damsté, and S. Schouten, "Reconstruction of Sea Surface Temperature Variations in the Arabian Sea of the Last 23 kyr Using Organic Proxies TEX₈₆ and U₃₇^{K'}," *Paleoceanography* **2006**, 21, PA3003.

2. L. R. Snyder, J. J. Kirkland, and J. L. Glajch, *Practical HPLC Method Development* (New York: Wiley, 1997). Referências 2 e 3 são fontes definitivas para a cromatografia líquida.

3. L. R. Snyder and J. W. Dolan, *High-Performance Gradient Elution* (Hoboken, NJ: Wiley, 2007).

4. S. Kromidas, *Mare Practical Problem Solving in HPLC* (Weinheim: Wiley-VCH, 2005); S. Kromidas, *Practical Problem Solving in HPLC* (New York: Wiley, 2000); V. R. Meyer, *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, 4th ed. (Chichester: Wiley, 2004); T. Hanai and R. M. Smith, *HPLC: A Practical Guide* (New York: Springer-Verlag, 1999); V. R. Meyer, *Pitfalls and Errors of HPLC in Pictures* (New York: Wiley, 1998); R. Eksteen, P. Schoenmakers, and N. Miller, eds., *Handbook of HPLC* (New York: Marcel Dekker, 1998); U. D. Neue, *HPLC Columns: Theory, Technology, and Practice* (New York: Wiley, 1997); A. Weston and P. R. Brown, *HPLC and CE* (San Diego: Academic Press, 1997); L. R. Snyder, "HPLC — Past and Present," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 412A.

5. Para exercícios complementares a experiência de laboratório, veja D. C. Stone, "Teaching Chromatography Using Virtual Laboratory Exercises," *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 1488.

6. Para excelentes módulos de treinamento, veja www.academysavant.com.

7. I. W. Dolan, "LC Troubleshooting," *LCGC* **2003**, 21, 888.

8. S. F. Gritti, M. Martin, and G. Guiochon, "Influence of Viscous Friction Heating on the Efficiency of Columns Operated under Very High Pressures," *Anal. Chem.* **2009**, 81, 3365; F. Gritti and G. Guiochon, "Heat Exchanges Fast, High-Performance Liquid Chromatography. A Complete Thermodynamic Study," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 6488; F. Gritti and G. Guiochon, "Complete Temperature Profiles in Ultra-High-Pressure Liquid Chromatography Columns," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 5009; J. R. Mazzeo, U. D. Neue, M. Kele, and R. S. Plumb, "Advancing LC Performance with Smaller Particles and Higher Pressure," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 460A.

9. J. W. Dolan, "The Importance of Temperature," *LCGC* **2002**, 20, 524; Y. Yang and D. R. Lynch, Jr., "Stationary Phases for High-Temperature LC Separations," *LCGC Supplement*, June 2004, p. 34.

10. Para uma operação em pH elevado de qualquer fase estacionária contendo sílica, a temperatura não deve exceder 40°C, tampões orgânicos devem ser usados em vez de fosfato e carbonato e, como solvente orgânico, deve-se usar metanol em vez de acetonitrila. (J. J. Kirkland, D. Martosella, J. W. Henderson, C. H. Dilks, Jr., and J. B. Adams, Jr., "HPLC of Basic Compounds at High pH with a Silica-Based Bidentate-C18 Bonded-Phase Column," *Am. Lab.*, November 1999, p. 22; E. D. Neue, "HPLC Troubleshooting," *Am. Lab.*, February 2002, p. 72.)

11. A. Giaquinto, Z. Liu, A. Bach, and Y. Kazakevich, "Surface Area of Reversed-Phase HPLC Columns," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 6358.

12. N. Tanaka, H. Kobayashi, K. Nakanishi, H. Minakuchi, and N. Ishizuka, "Monolithic LC Columns," *Anal. Chem.* **2001**, 73, 421A; N. Tanaka and H. Kobayashi, "Monolithic Columns for Liquid Chromatography," *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 376, 298; F. Svec, T.

B. Tennikova, and Z. Deyl, eds., *Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications* (Amsterdam: Elsevier, 2003).

13. P. Ross, "Porous Graphitic Carbon in HPLC," *LCGC* **2000**, 18, 18; S. Mazan, G. Cretier, N. Gilon, J.-M. Mermet, and J.-L. Rocca, "Porous Graphitic Carbon as Stationary Phase for LC-ICPMS Separation of Arsenic Compounds," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 1281. Para outra fase estacionária robusta, veja C. J. Dunlap, C. V. McNeff, D. Stoll, and P. W. Carr, "Zirconia Stationary Phases for Extreme Separations," *Anal. Chem.* **2001**, 73, 599A.

14. N. D. W. Armstrong and B. Zhang, "Chiral Stationary Phases for HPLC," *Anal. Chem.* **2001**, 73, 557A; S. Ahuja, "A Strategy for Developing HPLC Methods for Chiral Drugs," *LCGC* **2007**, 25, 1112.

15. I. A. P. Schellinger and P. W. Carr, "Solubility of Buffers in Aqueous-Organic Eluents for Reversed-Phase Liquid Chromatography," *LCGC* **2004**, 22, 544; D. Sykora, E. Tesarova, and D. W. Armstrong, "Practical Considerations of the Influence of Organic Modifiers on the Ionization of Analytes and Buffers in Reversed-Phase LC," *LCGC* **2002**, 20, 974; G. W. Tindall, "Mobile-Phase Buffers. I. The Interpretation of pH in Partially Aqueous Mobile Phases," *LCGC* **2002**, 20, 102; S. Espinosa, E. Bosch, and M. Rosés, "Acid-Base Constants of Neutral Bases in Acetonitrile-Water Mixtures," *Anal. Chem. Acta* **2002**, 454, 157.

16. Demonstrações de SF_6 : P. Licence, D. Litchfield, M. P. Dellar, and M. Poliakoff, "Supercriticality: a Dramatic but Safe Demonstration of the Critical Point," *Green Chem.* **2004**, 6, 352; R. Chang and J. E. Skinner, "A Lecture Demonstration of the Critical Phenomenon," *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 158. CO_2 demonstration: V. T. Lieu, "Simple Experiment for Demonstration of Phase Diagram of Carbon Dioxide," *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, 837. H_2O + isobutyric acid: M. R. Johnson, "A Demonstration of the Continuous Phase (Second-Order) Transition of a Binary Liquid System in the Region Around Its Critical Point," *J. Chem. Ed.* **2006**, 83, 1014.

17. C. J. Welch, W. R. Leonard, Jr., O. DaSilva, M. Biba, J. Albaneze-Walker, D. W. Henderson, B. Laing, and D. J. Mathre, "Preparative Chiral SFC as a Green Technology for Rapid Access to Enantiopurity in Pharmaceutical Process Research," *LCGC* **2005**, 23, 16A; K. Anton and C. Berger, eds., *Supercritical Fluid Chromatography with Packed Columns – Techniques and Applications* (New York: Marcel Dekker, 1998).

18. Y. Egi and A. Ueyanagi, "Ghost Peaks and Aerated Sample Solvent," *LCGC* **1998**, 16, 112.

19. J. W. Dolan, "Column Care," *LCGC* **2008**, 26, 692.

20. *Lavagem da coluna de fase normal.* A pré-coluna deve ser removida antes da lavagem da coluna principal, de modo que as impurezas provenientes da pré-coluna não sejam levadas para dentro da coluna analítica. As fases estacionárias de sílica gel e as fases recobertas com grupos diol e ciano devem ser lavadas com uma sequência de solventes, utilizada na seguinte ordem: heptano, clorofórmio, acetato de etila, acetona, etanol e água. Prossegue-se a lavagem usando-se os mesmos solventes secos em ordem inversa à anterior, o que reativa a coluna. Devemos usar, para cada lavagem com um novo solvente, um volume que corresponde a 15 volumes da fase móvel ($15V_m$). Fases contendo grupos amina devem ser lavadas da mesma maneira como as fases contendo sílica, mas uma lavagem adicional com solução de NH_3 0,5 M deve ser feita após a lavagem com água. [F. Rabel and K. Palmer, *Am. Lab.*, August, 1992, p. 65.] No intervalo de tempo em que não estão sendo usadas, as colunas de fase normal devem ser guardadas em 2-propanol ou hexano.

21. D. L. Warner and J. G. Dorsey, "Reduction of Total Analysis Time in Gradient Elution, Reversed Phase Liquid Chromatography," *LCGC* **1997**, 15, 254.

22. C. Hawkins and J. W. Dolan, "Understanding Split Peaks," *LCGC* **2003**, 21, 1134.

23. J. W. Dolan, "How Much Is Too Much?" *LCGC* **1999**, 17, 508.

24. L. N. Seetohul, Z. Ali, and M. Islam, "Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy as a Detector for HPLC," *Anal. Chem.* **2009**, 81, 4106.

25. M. A. Fotopoulou and P. C. Ioannou, "Post-Column Terbium Complexation and Sensitized fluorescence for the Determination of Norepinephrine, Epinephrine and Dopamine using High-Performance Liquid Chromatography," *Anal. Chem. Acta* **2002**, 462, 179.

26. J. A. Koropchak, S. Sadain, X. Yang, L.-E. Magnusson, M. Heybroek, M. Anisimov, and S. L. Kaufman, "Nanoparticle Detection Technology," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 386A; C. S. Young and J. W. Dolan, "Success with Evaporative Light-Scattering Detection," *LCGC* **2003**, 21, 120.

27. P. H. Gamache, R. S. McCarthy, S. M. Freeto, D. J. Asa, M. J. Woodcock, K. Laws, and R. O. Cole, "HPLC Analysis of Nonvolatile Analytes Using Charged Aerosol Detection," *LCGC* **2005**, 23, 150.

28. O efeito do gradiente sobre a resposta do detector por aerossol carregado pode ser cancelado usando-se um gradiente inverso exato com uma segunda bomba e misturando o gradiente inverso com o eluato antes do detector. (T. Górecki, F. Lynen, R. Szucs, and P. Sandra, "Universal Response in Liquid Chromatography Using Charged Aerosol Detection," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 3186.)

29. W. R. LaCourse, *Pulsed Electrochemical Detection in High-Performance Liquid Chromatography* (New York: Wiley, 1997).

30. Para um guia conciso, legível, e específico em desenvolvimento de método para separações por fase reversa, veja J. W. Dolan, "The Perfect Method," *LCGC*, **2007**, 25, 546, 632, 704, 944, 1014, 1094, 1178.

31. A acetona pode ser hidrolisada produzindo acetato de sódio e o produto final pode então ser descartado de maneira segura nos efluentes normais de um laboratório: $\text{CH}_3\text{CN} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{NH}_3$. O eluato cromatográfico deve ser diluído com água a 10% de CH_3CN , em volume. A 1,0 L de solução a 10% de CH_3CN , em volume, deve-se adicionar 475 mL de solução de NaOH 10 M. A solução pode ser mantida por 25 dias a 20°C em uma capela ou aquecida a 80°C por 70 min, de modo a reduzir a concentração de CH_3CN a 0,025% em volume. Mistura-se o produto hidrolisado com restos de ácido, de modo que a solução esteja aproximadamente neutra antes de ser descartada. (K. Gilomen, H. P. Stauffer, and V. R. Meyer, *LCGC* **1996**, 14, 56.)

32. Tetraidrofurano pode ser armazenado por no mínimo meio ano sem oxidação adicionando-se 25% em volume de H_2O . (J. Zhao and P. W. Carr, "The Magic of Water in Tetrahydrofuran – Preventing Peroxide Formation," *LCGC* **1999**, 17, 346.)

33. I. D. Thompson and P. W. Carr, "High-Speed Liquid Chromatography by Simultaneous Optimization of Temperature and Eluent Composition," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4150.

34. L. R. Snyder, J. W. Dolan, and P. W. Carr, "A New Look at the Selectivity of RPC Columns," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 3255; Veja <http://www.usp.org/USPNF/columnsDB.html> para a seleção da coluna e <http://www.usp.org/pdf/EN/USPNF/HPLCclassification.pdf> para uma explicação.

35. J. W. Dolan, "Resolving Minor Peaks," *LCGC* **2002**, 20, 594.

36. Para maiores informações sobre o desenvolvimento de separações por gradiente, veja a Referência 3 e J. W. Dolan, "The Scouting Gradient Alternative," *LCGC* **2000**, 18, 478.

37. O software disponível inclui *JCE Software* **2003**, SP28 (www.jce.divched.org/JCE-Soft/programs/Collections/ACC/index.html); DryLab, Molnar Institute, Berlin (www.molnar-institut.com/cd/indexe.htm); ChromSword, Merck, Darmstadt (www.chromsword.net); Simulator, Advanced Chemistry Development, Toronto (www.acdlabs.com/products/chrom_lab/); Virtual Column (<http://www.virtualcolumn.com>).

38. J. M. Cintrón and L. A. Colón, "Organo-Silica Nano-Particles Used in Ultrahigh-Pressure Liquid Chromatography," *Analyst* **2002**, 127, 705.

39. E. S. Grumbach, D. M. Wagrowski-Diehl, J. R. Mazzeo, B. Alden, and P. C. Iraneta, "Hydrophilic Interaction Chromatography Using Silica Columns for the Retention of Polar Analytes and Enhanced ESI-MS Sensitivity," *LCGC* **2004**, 22, 1010.

Capítulo 25

1. K. K. Unger, M. Huber, K. Walhagen, T. P. Hennessy, and M. T. W. Hearn, "A Critical Appraisal of Capillary Electrochromatography," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 200A.

2. B. A. Kyereboah-Taylor, "Ultrapure Water for Ion Chromatography," *Am. Lab.*, August 1995, p. 24; B. M. Stewart and D. Darboret, "Ultrapure Water for ICP-MS," *Am. Lab. News Ed.*, April 1998, p. 36; A. de Chatellus, "Purification Media," *Am. Lab. News Ed.*, January 1998, p. 8.

3. Uma mistura de enantiômeros de complexos metálicos catiônicos foi colocada em uma coluna de troca catiônica e eluída por um enantiômero do ânion tartarato. O tartarato tem uma constante de formação de par iônico diferente com cada enantiômero do complexo metálico e, portanto, remove um enantiômero metálico da coluna antes do outro enantiômero metálico. M. Cantuel, C. Bernardinelli G. Muller, J. P. Riehl and C. Piguet, "The First Enantiomerically Pure Helical Noncovalent Tripod for Assembling Nine-Coordinate Lanthanide(III) Podates," *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1840; Y. Yoshikawa and K. Yamasaki, "Chromatographic Resolution of Metal Complexes on Sephadex Ion Exchangers," *Coord. Chem. Rev.* **1979**, *28*, 2005.)
4. D. P. Elder, "Pharmaceutical Applications of Ion-Exchange Resins," *J. Chem. Ed.* **2005**, *82*, 575.
5. J. S. Fritz and D. T. Gjerde, *Ion Chromatography*, 3rd ed. (New York: Wiley-VCH, 2000); J. Weiss, *Handbook of Ion Chromatography* (Weinheim: Wiley-VCH, 2004); P. R. Haddad and P. E. Jackson, *Ion Chromatography: Principles and Applications* (New York: Elsevier, 1990); H. Small, *Ion Chromatography* (New York: Plenum Press, 1989); P. R. Haddad, "Ion Chromatography Retrospective," *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 266A; H. Small, "Ion Chromatography: An Account of Its Conception and Early Development," *J. Chem. Ed.* **2004**, *81*, 1277; B. Evans, "The History of Ion Chromatography: The Engineering Perspective," *J. Chem. Ed.* **2004**, *81*, 1285.
6. J. E. Madden, M. J. Shaw, G. W. Dicinoski, and P. R. Haddad, "Simulation and Optimization of Retention in Ion Chromatography Using Virtual Column 2 Software," *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 6023; P. R. Haddad, M. J. Shaw, J. E. Madden, and G. W. Dicinoski, "Computer-Based Undergraduate Exercise Using Internet-Accessible Simulation Software for the Study of Retention Behavior and Optimization of Separation Conditions in Ion Chromatography," *J. Chem. Ed.* **2004**, *81*, 1293 <http://www.virtualcolumn.com>
7. P. C. Schulz and D. Clausse, "An Undergraduate Physical Chemistry Experiment on Surfactants; Electrochemical Study of Commercial Soap," *J. Chem. Ed.* **2003**, *80*, 1053; A. Domínguez, A. Fernández, N. González, E. Iglesias, and L. Montenegro, "Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques," *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 1227; K. R. Williams and L. H. Tennant, "Micelles in the Physical/Analytical Chemistry Laboratory. Acid Dissociation of Neutral Red Indicator," *J. Chem. Ed.* **2001**, *78*, 349; S. A. Tucker, V. L. Amszi, and W. E. Acree, Jr., "Studying Acid-Base Equilibria in Two-Phase Solvent Media," *J. Chem. Ed.* **1993**, *70*, 80.
8. J. W. Dolan, "Ion Pairing—Blessing or Curse?" *LCOC* **2008**, *26*, 170.
9. M. A. Hervas and C. E. Fabara, "A Simple Demonstration of the Ion-Pairing Effect on the Solubility of Charged Molecules," *J. Chem. Ed.* **1995**, *72*, 437.
10. L. R. Snyder, J. J. Kirkland, and J. L. Glajch, *Practical HPLC Method Development* (New York: Wiley, 1997); J. W. Dolan, "Improving an Ion-Pairing Method," *LCGC* **1996**, *14*, 768.
11. G. A. Matson and B. Baptista, *Principles of Gel Permeation Chromatography: Interactive Software* (J. Chem. Ed. WebWare, <http://www.jce.divched.org/JCEDLib/WebWare/>).
12. T. W. Perkins, T. W. Root, and E. N. Lightfoot, "Measuring Column Void Volumes with NMR," *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 3293.
13. C.-S. Wu, ed., *Handbook of Size Exclusion Chromatography*, 2nd ed. (New York: Marcel Dekker, 2004); S. Mori and H. G. Barth, *Size Exclusion Chromatography* (Berlin: Springer, 1999).
14. R. Gill, M. Zayats, and I. Willner, "Semiconductor Quantum Dots for Bioanalysis," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7602; E. R. Goldman, I. L. Medintz, and H. Mattoussi, "Luminescent Quantum Dots in Immunoassays," *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 560; B. M. Hutchins, T. T. Morgan, M. G. Ucak-Astarlioglu, and M. E. Williams, "Optical Properties of Fluorescent Mixtures: Comparing Quantum Dots to Organic Dyes," *J. Chem. Ed.* **2007**, *84*, 1301; E. M. Boatman, G. C. Lisensky, and K. J. Nordell, "A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals," *J. Chem. Ed.* **2005**, *82*, 1697; L. D. Winkler, J. F. Arceo, W. C. Hughes, B. A. DeGraff, and B. H. Augustine, "Quantum Dots: An Experiment for Physical or Materials Chemistry," *J. Chem. Ed.* **2005**, *82*, 1700.
15. T. K. Nevanen, H. Simolin, T. Suortti, A. Koivula, and H. Söderlund, "Development of a High-Throughput Format for Solid-Phase Extraction of Enantiomers Using an Immunosorbent in 384-Well Plates," *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 3038.
16. X. Jiang, N. Jiang, H. Zhang, and M. Liu, "Small Organic Molecular Imprinted Materials: Their Preparation and Application," *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *389*, 355; F. B. Kaabi and V. Pichon, "Different Approaches to Synthesizing Molecularly Imprinted Polymers for Solid-Phase Extraction," *LCGC* **2007**, *25*, 732.
17. G. Zhao, X.-F. Li, and X. Chris Le, "Aptamer-Modified Monolithic Capillary Chromatography for Protein Separation and Detection," *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 3915.
18. K. K. S. Lau, J. Bico, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amarutunga, W. I. Milne, G. H. McKinley, and K. K. Gleason, "Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests," *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1701.
19. Amersham Pharmacia Biotech, *Hydrophobic Interaction Chromatography: Principles and Methods*, disponível gratuitamente de http://teachline.lshuji.ac.il/72682/Booklets/AMERSHAM_hydrophobic_interactionManual.pdf.
20. R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*, 2nd ed. (San Diego: Academic Press, 2000); P. Landers, ed., *Handbook of Capillary and Microchip Electrophoresis and Associated Microtechniques*, 3rd ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 2008); T. Wehr, R. Rodriguez-Diaz, and M. Zhu, *Capillary Electrophoresis of Proteins* (New York: Marcel Dekker, 1999); M. G. Khaledi, ed., *High Performance Capillary Electrophoresis: Theory, Techniques, and Applications* (New York: Wiley, 1998); P. Cainillieri, ed., *Capillary Electrophoresis: Theory and Practice* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1998); J. R. Petersen and A. A. Mohammad, eds., *Clinical and Forensic Applications of Capillary Electrophoresis* (Totowa, NJ: Humana Press, 2001).
21. C. L. Cooper, "Capillary Electrophoresis: Theoretical and Experimental Background," *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 343; C. L. Cooper and K. W. Whitaker, "Capillary Electrophoresis: Applications," *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 347.
22. J. Kemsley, "Heparin Undone," *Chem. Eng. News*, 12 May 2008, p. 38.
23. M. Guerrini, D. Beccati, Z. Shriver, A. Naggi, K. Viswanathan, A. Bisio, I. Capila, J. C. Lansing, S. Guglieri, B. Fraser, A. Al-Hakim, N. S. Gunay, Z. Zhang, L. Robinson, L. Buhse, M. Nasr, J. Woodcock, R. Langer, G. Venkataraman, R. J. Linhardt, B. Casu, G. Torri, and R. Sasisekharan, "Oversulfated Chondroitin Sulfate is a Contaminant in Heparin Associated with Adverse Clinical Events," *Nature Biotech.* **2008**, *26*, 669.
24. J. W. Jorgensen and K. D. Lukacs, "Zone Electrophoresis in Open Tubular Glass Capillaries," *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1298.
25. Para uma demonstração de eletroforese, veja I. G. Ibanez, M. M. Singh, R. M. Pike, and Z. Szafran, "Microscale Electrokinetic Processing of Soils," *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 634.
26. E. Klodzińska and B. Buszewski, "Electrokinetic Detection and Characterization of Intact Microorganisms," *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 8.
27. I. G. Arcibal, M. F. Santillo, and A. G. Ewing, "Recent Advances in Capillary Electrophoretic Analysis of Individual Cells," *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *387*, 51; A. K. Price and C. T. Culbertson, "Chemical Analysis of Single Mammalian Cells with Microfluidics," *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 2615; P. B. Allen, B. R. Doepker, and D. T. Chiu, "High-Throughput Capillary-Electrophoresis Analysis of the Contents of a Single Mitochondria [sic]," *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 3784.
28. G. K. Shoemaker, J. Lorieau, L. H. Lau, C. S. Gillmor, and M. M. Palcic, "Multiple Sampling in Single-Cell Enzyme Assays," *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 3132; X. Sun and W. Jin, "Catalysis-Electrochemical Determination of Zeptomol Enzyme and Its Application for Single-Cell Analysis," *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 6050.
29. C. J. Evenhuis, R. M. Guijt, M. Macka, P. J. Marriott, and P. R. Haddad, "Temperature Profiles and Heat Dissipation in Capillary Electrophoresis," *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 2684; M. U. Musheev, S. Javaherian, V. Okhonin, and S. N. Krylov, "Diffusion as a Tool of Measuring Temperature Inside a Capillary," *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 6752.
30. I. Gitlin, J. D. Carbeck, and G. M. Whitesides, "Why are Proteins Charged? Networks of Charge-Charge Interactions in Proteins Measured by Charge Ladders and Capillary Electrophoresis," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3022.

31. C. T. Culbertson and J. W. Jorgenson, "Flow Counterbalanced Capillary Electrophoresis," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 955.
32. J. E. Gomez and J. E. Sandoval, "The Effect of Conditioning of Fused-Silica Capillaries on Their Electrophoretic Performance," *Electrophoresis* **2008**, 29, 381; R. Weinberger, "Capillary Conditioning Revisited," *Am. Lab.*, August 2008, p. 28.
33. R. Weinberger, "Capillary Electrophoresis," *Am. Lab.*, April 2005, p. 25.
34. H. Watley, "Making CE Work — Points to Consider," *LCGC* **1999**, 17, 426.
35. M. Macka, P. Andersson, and P. R. Haddad, "Changes in Electrolyte pH Due to Electrolysis During Capillary Zone Electrophoresis," *Anal. Chem.* **1998**, 70, 743.
36. H. Hijnen, "A Theoretical Analysis of the Influence of Electroosmosis on the Effective Ionic Mobility in Capillary Zone Electrophoresis," *J. Chem. Ed.* **2009**, 86, 869.
37. N. F. Baryla, J. E. Melanson, M. T. McDermott, and C. A. Lucy, "Characterization of Surfactant Coatings in Capillary Electrophoresis by Atomic Force Microscopy," *Anal. Chem.* **2001**, 73, 4558; M. M. Yassine and C. A. Lucy, "Enhanced Stability Self-Assembled Coatings for Protein Separations by Capillary Zone Electrophoresis Through the Use of Long-Chained Surfactants," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 62.
38. No comprimento de onda de 190 nm, o fosfato em pH 7,2 tem cerca de três vezes a absorvância do borato em pH 9,2. Tampões de glicina, citrato, HEPES e TRIS têm uma absorção significativa próxima a 210 nm. O tampão borato deve ser preparado a partir de tetraborato de sódio (bórax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e não a partir do ácido bórico ($\text{B}(\text{OH})_3$), que possui uma química ácido-base ligeiramente diferente. Impurezas presentes em um tampão borato, que absorvam no ultravioleta, podem ser removidas pela passagem por uma coluna de C_{18} para extração em fase sólida.
39. A. Berethod and C. García-Alvarez-Coque, *Micellar Liquid Chromatography* (New York: Marcel Dekker, 2000); S. Terabe, "Micellar Electrokinetic Chromatography," *Anal. Chem.* **2004**, 76, 240A; U. Pyell, "Micellar Electrokinetic Chromatography – From Theoretical Concepts to Real Samples (Review)," *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 371, 691.
40. S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya, and T. Ando, "Electrokinetic Separations with Micellar Solutions and Open Tubular Capillaries," *Anal. Chem.* **1984**, 56, 111; *ibid.*, **1985**, 57, 834.
41. Demonstrações: N. Gani and J. Khanam, "Are Surfactant Molecules Really Oriented in the Interface?" *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 332; C. J. Marzocco, "The Effect of SDS Micelle on the Rate of a Reaction," *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 1024; C. P. Palmer, "Demonstrating Chemical and Analytical Concepts Using Electrophoresis and Micellar Electrokinetic Chromatography," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 1542.
42. Solventes orgânicos polares com eletrólitos, como, por exemplo, o *p*-toluenossulfonato de sódio, são compatíveis com a eletroforese capilar. O eletrólito secundário não precisa ser uma solução aquosa. (P. B. Wright, A. S. Lister, and J. U. Dorsey, "Behavior and Use a Nonaqueous Media without Supporting Electrolyte in Capillary Electrophoresis and Capillary Electrochromatography," *Anal. Chem.* **1997**, 69, 3251; I. E. Valkó, H. Sirén, and M.-L. Riekkola, "Capillary Electrophoresis in Nonaqueous Media: An Overview," *LCGC* **1997**, 15, 560; S. Li and S. G. Wever, "Separation of Neutral Compounds in Nonaqueous Solvents by Capillary Zone Electrophoresis," *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3787.)
43. S. Conradi, C. Vogt, and E. Rohde, "Separation of Enantiomeric Barbiturates by Capillary Electrophoresis Using a Cyclodextrin-Containing Run Buffer," *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 1122; F.-T. Chen and R. A. Evangelista, "Highly Sulfated Cyclodextrins: The Solution for Chiral Analysis," *Am. Lab.* August 2002, p. 30; M. A. Schwarz and P. C. Hauser, "Chiral On-Chip Separations of Neurotransmitters," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4691; W. Zhu and G. Vigh, "A Family of Single-Isomer. Sulfated γ -Cyclodextrin Chiral Resolving Agents for Capillary Electrophoresis," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 310; S. A. A. Rizvi, J. Zheng, R. P. Apkarian, S. N. Dublin, and S. A. Shamsi, "Polymeric Sulfated Amino Acid Surfactants: A Class of Versatile Chiral Selectors for Micellar Electrokinetic Chromatography (MEKC) and MEKC-MS," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 879.
44. J. Palmer, N. J. Munro, and J. P. Landers, "A Universal Concept for Stacking Neutral Analytes in Micellar Capillary Electrophoresis," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 1679; J. Palmer, D. S. Burji, N. J. Munro, and J. P. Landers, "Electrokinetic Injection for Stacking Neutral Analytes in Capillary and Microchip Electrophoresis," *Anal. Chem.* **2001**, 73, 725; J. P. Quirino, S. Terabe, and P. Bocek, "Sweeping of Neutral Analytes in Electrokinetic Chromatography with High-Salt-Containing Matrixes," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1934.
45. M. Gong, K. R. Wehmeyer, P. A. Limbach, and W. R. Heineman, "Unlimited-Volume Electrokinetic Stacking Injection in Sweeping Capillary Electrophoresis Using a Cationic Surfactant," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 6035; L. Zhu, C. Tu, and H. K. Lee, "On-Line Concentration of Acidic Compounds by Anion-Selective Exhaustive Injection-Sweeping-Micellar Electrokinetic Chromatography," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 5820.
46. K. Isoo and S. Terabe, "Analysis of Metal ions by Sweeping via Dynamic Complexation and Cation-Selective Exhaustive Injection in Capillary Electrophoresis," *Anal. Chem.* **2003**, 75, 6789.
47. W. Wei, G. Zue, and E. S. Yeung, "One-Step Concentration of Analytes Based on Dynamic Change in pH in Capillary Zone Electrophoresis," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 934; P. Britz-McKibbin, K. Otsuka, and S. Terabe, "On-Line Focusing of Flavin Derivatives Using Dynamic pH Junction-Sweeping Capillary Electrophoresis with Laser-Induced Fluorescence Detection," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 3736.
48. B. Jung, R. Bharadwaj, and J. G. Santiago, "On-Chip Millionfold Sample Stacking using Transient Isotachophoresis," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2319; M. C. Breadmore and J. P. Quirino, "100 000-Fold Concentration of Anions in Capillary Zone Electrophoresis using Electroosmotic Flow Controlled Counterflow Isotachophoretic Stacking under Field Amplified Conditions," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 6373.
49. L. A. Colón, Y. Guo, and A. Fermier, "Capillary Electrochromatography," *Anal. Chem.* **1997**, 69, 461A.
50. Y. Gong and H. K. Lee, "Application of Cyclam-Capped β -Cyclodextrin-Bonded Silica Particles as a Chiral Stationary Phase in Capillary Electrochromatography for Enantiomeric Separations," *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1348; M. W. Kamande, X. Zhu, C. Kapnissi-Christodoulou, and I. M. Warner, "Chiral Separations Using a Polypeptide and Polymeric Dipeptide Surfactant Polyelectrolyte Multilayer Coating in Open-Tubular Capillary Electrochromatography," *Anal. Chem.* **2004**, 76, 6681.
51. J. R. Hutchinson, P. Zakaria, A. R. Bowie, M. Macka, N. Avdalovic, and P. R. Haddad, "Anion-Exchange Capillary Electrochromatography and In-Line Sample Preconcentration in Capillary Electrophoresis," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 407.
52. J. P. Quirino, M. T. Duylay, B. D. Bennett, and R. N. Zare, "Strategy for On-Line Preconcentration in Chromatographic Separations," *Anal. Chem.* **2001**, 73, 5539; J. P. Quirino, M. T. Duylay, and R. N. Zare, "On-Line Preconcentration in Capillary Electrochromatography Using a Porous Monolith Together with Solvent Gradient and Sample Stacking," *Anal. Chem.* **2001**, 73, 5557.
53. E. Zubritsky, "How Analytical Chemists Saved the Human Genome Project," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 23A.
54. R. Weinberger, "An Interview with Ira Lurie of the DEA," *Am. Lab.*, January 2005, p. 6; I. S. Lurie, P. A. Hays, A. D. Garcia, and S. Panicker, "Use of Dynamically Coated Capillaries for the Determination of Heroin, Basic Impurities and Adulterants with Capillary Electrophoresis," *J. Chromatogr. A* **2004**, 1034, 227.
55. R. Weinberger, "Method Development for Capillary Electrophoresis," *Am. Lab.*, March 2003, p. 54.
56. S. P. Porras, M. L. Riekkola, and E. Kenndler, "The Principles of Migration and Dispersion in Capillary Zone Electrophoresis in Nonaqueous Solvents," *Electrophoresis* **2003**, 24, 1485; M. L. Riekkola, "Recent Advances in Nonaqueous Capillary Electrophoresis," *Electrophoresis* **2002**, 23, 3865; F. Steiner, and M. Hassel, "Non-aqueous Capillary Electrophoresis. A Versatile Completion of Electrophoretic Separation Techniques," *Electrophoresis* **2000**, 21, 3994; R. Weinberger, "Nonaqueous Capillary Electrophoresis," *Am. Lab.*, February 2006, p. 49.

57. A. M. Siouffi and R. Phan-Tan-Luu, "Optimization Methods in Chromatography and Electrophoresis," *J. Chromatogr. A* **2000**, 892, 75.
58. T. N. Chiesl, W. K. Chu, A. M. Stockton, X. Amashukeli, F. Grunthaler, and R. A. Mathies, "Enhanced Amine and Amino Acid Analysis Using Pacific Blue and the Mars Organic Analyzer Microchip Capillary Electrophoresis System," *Anal. Chem.* **2009**, 81, 2537.
59. S. Hardt and F. Schönfeld, eds., *Microfluidic Technologies for Miniaturized Analysis Systems* (Heidelberg: Springer, 2007); F. Li and Lin, "Applications of Microfluidic Systems in Environmental Analysis," *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 393, 555; M. G. Roper, C. J. Easley, and J. P. Landers, "Advances in Polymerase Chain Reaction on Microfluidic Chips," *Anal. Chem.* **2005**, 77, 3887; C.-C. Lee, G. Sui, A. Elizarov, C. J. Shu, Y.-S. Shin, A. N. Dooley, J. Huang, A. Daridon, P. Wyatt, D. Stout, H. C. Kolb, O. N. Witte, N. Satyamurthy, J. R. Heath, M. E. Phelps, S. R. Quake, and El.-R. Tseng, "Multistep Synthesis of a Radiolabeled Imaging Probe Using Integrated Microfluidics," *Science* **2005**, 310, 1793; C. H. Legge, "Chemistry Under the Microscope—Lab-on-a-Chip Technologies," *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 173.
60. C. J. Watson, B. J. Venton, and R. T. Kennedy, "In-Vivo Measurements of Neurotransmitters by Microdialysis Sampling," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 1391; M. Shou, C. R. Ferrario, K. N. Schultz, T. E. Robinson, and R. T. Kennedy, "Monitoring Dopamine In-Vivo by Microdialysis Sampling and On-Line CE-Laser-Induced Fluorescence," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 1391.
61. N. D. Chasteen and P. M. Harrison, "Mineralization in Ferritin: An Efficient Means of Iron Storage," *J. Struct. Biol.* **1999**, 126, 182.
62. Data from A. W. Moore, Jr., S. C. Jacobson, and J. M. Ramsey, "Microchip Separations of Neutral Species via Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography," *Anal. Chem.* **1995**, 67, 4184.
63. O pH ótimo para separação de cátions é $pK + 0,30$: K. K.-C. Yeung and C. A. Lucy, "Isotopic Separation of [^{14}N]- and [^{15}N]-Aniline by Capillary Electrophoresis Using Surfactant-Controlled Reversed Electroosmotic Flow," *Anal. Chem.* **1998**, 70, 3286.
64. G. R. Asbury and H. H. Hill, Jr., "Evaluation of Ultrahigh Resolution Ion Mobility Spectrometry as an Analytical Separation Device in Chromatographic Terms," *J. Microcolumn Sep.* **2000**, 12, 172; H. E. Revercomb and E. A. Mason, "Theory of Plasma Chromatography/Gaseous Electrophoresis," *Anal. Chem.* **1975**, 47, 970.

Capítulo 26

1. T. W. Richards, *Chem. Rev.* **1925**, 1, 1; C. M. Beck, II, "Classical Analysis: A Look at the Past, Present, and Future," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 225A; I. M. Kolthoff, "Analytical Chemistry in the U.S.A. in the First Quarter of This Century," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 241A; D. T. Burns, "Highlights in the History of Quantitation in Chemistry," *Fresenius J. Anal. Chem.* **1990**, 337, 205; L. Niinistö, "Analytical Instrumentation in the 18th Century," *Fresenius J. Anal. Chem.* **1990**, 337, 213.
2. Para um experimento sobre colóides, veja C. D. Keating, M. D. Musick, M. H. Keefe, and M. J. Natan, "Kinetics and Thermodynamics of Au Colloid Monolayer Self Assembly," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 949.
3. Uma membrana de celulose com formato tubular, número de catálogo 3787, vendida por Thomas Scientific, www.thomassci.com é adequada para esta demonstração.
4. M. Suzuki, "The Movement of Molecules and Heat Energy: Two Demonstrative Experiments," *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 821.
5. D. Erdemir, A. Y. Lee, and A. S. Myerson, "Nucleation of Crystals from Solution: Classical and Two-Step Models," *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 621.
6. A. Abou-Hassan, O. Sandre, S. Neveu, and V. Cabuil, "Synthesis of Goethite by Separation of the Nucleation and Growth Processes of Ferrihydrite Nanoparticles Using Microfluidics," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2342.
7. L. C. Roberts, S. J. Hug, T. Ruettimann, M. Billah, A. W. Khan, and M. T. Rahman, "Arsenic Removal with iron(II) and iron(III) Waters with High Silicate and Phosphate Concentrations," *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 307. Um método mais conveniente para remover o arsenito e o arsenato da água potável é passar a água através de terra diatomácea (esqueletos de sílica de algas com 80-90% de vazios) contendo óxido férrico hidratado. (M Jang, S.-H. Min, T. -H. Kim, and J. K. Park,

- "Removal of Arsenate and Arsenite Using Hydrous Ferric Oxide Incorporated in Naturally Occurring Porous Diatomite," *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 1636.)
8. G. W. Latimer, Jr., "Piperazine as the Diacetate," *J. Chem. Ed.* **1966**, 43, 148; G. R. Bond, *Anal. Chem.* **1962**, 32, 1332.
9. E. Pella, "Elemental Organic Analysis. 1. Historical Developments," *Am. Lab.*, February 1990, p. 116; "Elemental Organic Analysis. 2. State of the Art," *Am. Lab.*, August 1990, p. 28.
10. K. Russe, H. Kipphardt, and J. A. C. Broekaert, "Determination of Main and Minor Components of Silicon Based Materials by Combustion with F_2 ," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 3875.
11. R. W. Ramette, "Stoichiometry to the Rescue (A Calculation Challenge)," *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 800.
12. G. Li, G. Su, X. Zhuang, Z. Li, and Y. He, "A New Method to Determine the Deuterium Content of DKDP Crystal with Thermo-Gravimetric Apparatus," *Optical Mater.* **2006**, 29, 220.
13. H. Bao, "Purifying Barite for Oxygen Isotope Measurement by Dissolution and Reprecipitation in a Chelating Solution," *Anal. Chem.* **2006**, 78, 304.
14. F. Torrades and M. Castellvi, "Spectrophotometric Determination of Cl^- in BaSO_4 Precipitate," *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 734.
15. M. L. Ware, M. D. Argentine, and G. W. Rice, "Potentiometric Determination of Halogen Content in Organic Compounds Using Dispersed Sodium Reduction," *Anal. Chem.* **1988**, 60, 383.

Capítulo 27

1. E. P. Popek, *Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants* (Amsterdam: Academic Press, 2003); P. Gy, *Sampling for Analytical Purposes* (Chichester, UK: Wiley, 1998); B. B. Keckekus and S. Mitra, *Environmental Chemical Analysis* (London: Blackie, 1998); N. T. Crosby and I. Patel, *General Principles of Good Sampling Practice* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1995); R. F. Cross, "Reducing Sample Size and Obtaining Representative Samples," *LCGC* **2000**, 18, 468.
2. S. Mitra, ed., *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry* (Hoboken, NJ: Wiley, 2003).
3. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts, Jr., *Electrochemistry for Chemists*, 2nd ed. (New York: Wiley, 1995), p. 262.
4. P. Vallenga, K. Van de Velde, J. P. Candelone, C. Ly, K. J. R. Rosman, C. F. Boutron, V. I. Morgan, and D. J. Mackey, "Recent Advances in Measurement of Pb Isotopes in Polar Ice and Snow at Sub-Picogram per Gram Concentrations Using Thermal Ionisation Mass Spectrometry," *Anal. Chim. Acta* **2002**, 453, 1.
5. R. P. Mason and K. A. Sullivan, "Mercury in Lake Michigan," *Environ. Technol.* **1997**, 31, 942.
6. G. Benoit, K. S. Hunter, and T. F. Rozan, "Sources of Trace Metal Contamination Artifacts During Collection, Handling, and Analysis of Freshwaters," *Anal. Chem.* **1997**, 69, 1006.
7. R. E. Thiers, *Methods of Biochemical Analysis* (D. Glick, ed.), Vol. 5 (New York: Interscience, 1957), p. 274.
8. S. B. Kratochvil and J. K. Taylor, "Sampling for Chemical Analysis," *Anal. Chem.* **1981**, 33, 924A; H. A. Laitinen and W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2nd ed. (New York: McGraw-Hill, 1975), Chap. 27; S. K. Thompson, *Sampling* (New York: Wiley, 1992).
9. J. F. Vitt and R. C. Engstrom, "Effect of Sample Size on Sampling Error," *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, R. D. Guy, L. Ramaley, and P. D. Wentzell, "Experiment in the Sampling of Solids for Chemical Analysis," *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 1028, Demonstrações: L. S. Canaes, M. L. Brancalion, A. V. Rossi, and S. Rath, "Using Candy Samples to Learn About Sampling Techniques and Statistical Data Evaluation," *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 1083; M. R. Ross, "A Classroom Exercise in Sampling Technique," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 1015; J. R. Hartman, "In-Class Experiment on the Importance of Sampling Techniques and Statistical Analysis of Data," *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 1017.
10. D. C. Bogen, *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed. (P. J. Elving, E. Grushka, and I. M. Kolthoff, eds.), Part I, Vol. 5 (New York: Wiley, 1982), Chap. 1.

11. H. M. Kingston and S. J. Haswell. *Microwave-Enhanced Chemistry* (Washington, DC: American Chemical Society, 1997); B. D. Zehr, "Development of Inorganic Microwave Dissolutions," *Am. Lab.*, December 1992, p. 24; B. D. Zehr, J. P. VanKuren, and H. M. McMahon, "Inorganic Microwave Digestions Incorporating Bases," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 2194.
12. Z. Grosser, L. Thompson, and L. Davidowski, "Inorganic Analysis for Environmental RoHS Compliance," *Am. Lab.*, October 2007, p. 30.
13. E. M. Flores, M. F. Mesko, D. P. Moraes, J. S. F. Pereira, P. A. Mello, J. S. Barin, and G. Knapp, "Determination of Halogens in Coal after Digestion using the Microwave-Induced Combustion Technique," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 1865.
14. P. Aysola, P. Anderson, and C. H. Langford, "Wet Ashing in Biological Samples in a Microwave Oven under Pressure Using Poly(tetrafluoroethylene) Vessels," *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1582.
15. S. E. Long and W. R. Kelly, "Determination of Mercury in Coal by Isotope Dilution Cold-Vapor Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 1477.
16. M. Rehkämper, A. N. Halliday, and R. F. Wentz, "Low-Blank Digestion of Geological Samples for Pt-Group Analysis Using a Modified Carius Tube Design," *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, 361, 217.
17. A. A. Schilt, *Perchloric Acid and Perchlorates*, 2nd ed. (Powell, OH: GFS Chemicals, 2003).
18. C. Walling, "Intermediates in the Reactions of Fenton Type Reagents," *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 155; P. A. MacFaul, D. D. M. Wayner, and K. U. Ingold, "A Radical Account of 'Oxygenated Fenton Chemistry,'" *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 159; D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and T. Matsushita, "Oxygenated Fenton Chemistry," *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 409; O. Pestovsky, S. Stoian, E. L. Bominaar, X. Shan, E. Münck, L. Que, Jr., and A. Bakac, "Aqueous $\text{Fe}^{\text{IV}} = \text{O}$: Spectroscopic Identification and Oxo-Group Exchange," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6871.
19. D. C. Luehrs and A. E. Roher, "Demonstration of the Fenton Reaction," *J. Chem. Ed.* **2007**, 84, 1290.
20. L. Ping and P. K. Dasgupta, "Determination of Total Mercury in Water and Urine by a Gold Film Sensor Following Fenton's Reagent Digestion," *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1230.
21. C. LeBlanc, "Microwave-Accelerated Techniques for Solid Sample Extraction," *LCGC* **1999**, 17, S30 (June 1999 supplement).
22. Y. Lin and C. M. Wai, "Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides with Fluorinated β -Diketones and Tributyl Phosphate," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1971.
23. L. T. Taylor, *Supercritical Fluid Extraction* (New York: Wiley, 1996); C. L. Phelps, N. G. Smart, and C. M. Wai, "Past, Present, and Possible Future Applications of Supercritical Fluid Extraction Technology," *J. Chem. Ed.* **1996**, 73, 1163; M. E. P. McNally, "Advances in Environmental SFE," *Anal. Chem.* **1995**, 67, 308A; L. T. Taylor, "Strategies for Analytical SFE," *Anal. Chem.* **1995**, 67, 364A.
24. S. Liang and D. C. Tilotta, "Extraction of Petroleum Hydrocarbons from Soil Using Supercritical Argon," *Anal. Chem.* **1998**, 70, 616.
25. H. M. Stapleton, N. G. Dodder, J. H. Offenberg, M. M. Schantz, and S. A. Wise, "Polybrominated Diphenyl Ethers in House Dust and Clothes Dryer Lint," *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 925, "Best Papers of 2005," *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 2087.
26. www.biotage.com; L. Williams, H. Lodder, S. Merriman, A. Howells, S. Jordan, J. Labadie, M. Cleeve, C. Desbrow, R. Calverley, and M. Burke, "Extraction of Drugs from Plasma using ISOLUTE SLE+ Supported Liquid Extraction Plates," *LCGC Application Notebook*, February 2006, p. 12.
27. E. M. Thurman and M. S. Mills, *Solid-Phase Extraction: Principles and Practice* (New York: Wiley, 1998); N. J. K. Simpson, *Solid-Phase Extraction* (New York: Marcel Dekker, 2000).
28. J.-H. Zhang, M. Jiang, L. Zou, D. Shi, S.-R. Mei, Y.-X. Zhu, Y. Shi, K. Dai, and B. Lu, "Selective Solid-Phase Extraction of Bisphenol A using Molecularly Imprinted Polymers and its Application to Biological and Environmental Samples," *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 780.
29. R. Hiles and V. S. Ong, "Determination of Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Water: A Low-Solvent Method," *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1259.
30. J. W. Wong, K. K. Ngim, T. Shibamoto, S. A. Mabury, J. P. Eiserich, and H. C. H. Yeo, "Determination of Formaldehyde in Cigarette Smoke," *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 1100. Como outro exemplo, uma análise de nitrito (NO_2^-) em águas naturais que se baseia na reação com 2,4-dinitrofenilidrazina formando uma azida ($\text{R}-\text{N}_3$), que por sua vez tem sua concentração determinada por CLAE usando-se detecção no ultravioleta em 307 nm. (R. J. Kieber and P. J. Seaton, "Determination of Subnanomolar Concentrations of Nitrite in Natural Waters," *Anal. Chem.* **1995**, 67, 3261.)
31. D. M. Crumbling. Letter to Editor, *C&E News*. 12 August 2002, p. 4.
32. E. Tareke, P. Rydberg, P. Karlsson, S. Eriksson, and M. Tornqvist, "Analysis of Acrylamide, A Carcinogen Formed in Heated Foodstuffs," *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 4998; B. E. Erickson, "Finding Acrylamide," *Anal. Chem.* **2004**, 76, 247A. Veja coleção de artigos no *J. AOAC Int.*, **2005**, 88, 227-330.

ablação Evaporação de uma pequena parte de material por um pulso laser.

abscissa O eixo horizontal (x) de um gráfico.

absorbância, A Definida como $A = \log(P_0/P)$, onde P_0 é a energia radiante da luz (potência por unidade de área) incidindo em um lado da amostra e P é a energia radiante emergindo do outro lado. Também é chamada de *densidade óptica*.

absorção Ocorre quando uma substância é *absorvida* por outra. Veja também *adsorção*.

absortância, a Fração da energia radiante incidente absorvida por uma amostra.

absortividade molar, ϵ A constante de proporcionalidade na lei de Beer: $A = \epsilon bc$, em que A é a absorbância, b é o caminho óptico e c é a molaridade da espécie absorvedora. Também chamada de *coeficiente de extinção*.

aceitador de prótons Uma base de Brønsted-Lowry: uma molécula que se combina com o H^+ .

acidez Em águas naturais, é a quantidade de ácido carbônico e de outros ácidos dissolvidos que reagem com base forte quando o pH da amostra é elevado para 8,3. É expressa como o número de milimols de OH^- necessário para se aumentar o pH de 1 L para pH 8,3.

ácido Uma substância que aumenta a concentração de H^+ quando adicionado na água.

ácido carboxílico Uma molécula com a estrutura geral RCO_2H , onde R é qualquer grupo de átomos.

ácido de Brønsted-Lowry Um doador de próton (íon hidrogênio).

ácido de Lewis Substância que pode formar uma ligação química pelo compartilhamento de um par de elétrons doados por outra espécie.

ácido e base poliprótico Compostos que podem doar ou receber mais de um próton.

ácidos e bases dipróticos Compostos que podem doar ou receber dois prótons.

ácidos e bases fortes Substâncias que estão completamente dissociadas (em H^+ ou OH^-) em água.

ácidos e bases fracos Substâncias cujas constantes de dissociação não são grandes.

ácidos e bases monopróticos Compostos que podem doar ou receber um próton.

acumulação Um processo em que um constituinte de uma solução, presente em nível de traço, é coprecipitado intencionalmente com o constituinte principal.

adaptador de fluxo Dispositivo ajustável na forma de êmbolo, que pode ser usado em ambos os lados de um leito cromatográfico para sustentar o leito e minimizar o espaço morto através do qual o líquido pode escoar para fora do leito da coluna.

adição-padrão Uma técnica em que é medido primeiro um sinal analítico oriundo de uma amostra desconhecida. A seguir, é adicionada uma quantidade conhecida de analito, e é registrado o aumento no sinal. A partir da resposta, é possível calcular qual a quantidade de analito que estava presente na amostra desconhecida.

adsorção Ocorre quando uma substância se liga à superfície de uma outra substância. Veja também *absorção*.

adsorção específica Processo em que as moléculas são mantidas firmemente presas a uma superfície por forças de van der Waals ou eletrostáticas.

ADTR Veja *análise direta em tempo real*.

aduto Produto formado quando uma base de Lewis se combina com um ácido de Lewis.

aerossol Uma suspensão de partículas de líquido, ou de partículas sólidas, muito pequenas em ar ou em um gás. Exemplos incluem fumaça e nevoeiro.

agente complexante auxiliar Uma espécie, tal como a amônia, que é adicionada a uma solução para estabilizar um íon metálico e manter

esse metal em solução. Ela se liga de forma suficientemente fraca para ser deslocada por um titulante.

agente de liberação Na espectroscopia atômica, é uma substância que evita a interferência química.

agente de mascaramento Um reagente que reage seletivamente com um (ou mais) componente(s) de uma solução para evitar que um ou mais componentes interfiram na análise química.

agente de transferência de fase Um composto, como um éter de coroa ou um sal de um íon hidrofóbico, usado para extrair uma espécie iônica da água para um solvente orgânico.

agente oxidante Uma substância que recebe elétrons em uma reação química. Também chamado de *oxidante*.

agente redutor Uma substância que doa elétrons em uma reação química. Também chamado *redutor*.

água deionizada Água que passou através de um trocador catiônico (na forma H^+) e um trocador aniônico (na forma OH^-) para remover íons da solução.

água-mãe A solução a partir da qual uma substância foi cristalizada.

água-régia Mistura 3:1 (vol/vol) de HCl concentrado (37% em massa) e HNO_3 concentrado (70% em massa).

alargamento por pressão Em espectroscopia, o alargamento da linha devido às colisões entre as moléculas.

alcalinidade Na água natural, é a quantidade de base (principalmente HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^-) que reage com ácido forte quando o pH da amostra diminui para 4,5. É expressa como o número de milimols de H^+ necessário para diminuir o pH de 1 L para pH 4,5.

algarismo significativo O número de algarismos significativos em uma quantidade é o número mínimo de algarismos necessários para expressar a quantidade em notação científica. Em dados experimentais, o primeiro algarismo incerto é o último algarismo significativo.

alíquota Porção.

almofariz (gral) e pistilo Um almofariz é um frasco de cerâmica dura ou aço em que uma amostra sólida é pulverizada com uma ferramenta dura chamada de pistilo.

alternador de feixe Espelho rotatório que dirige a luz alternadamente através das células da amostra e da referência em um espectrômetro de feixe duplo.

altura do prato, H O comprimento de uma coluna cromatográfica dividido pelo número de *pratos teóricos* na coluna. Calculada como a variância, σ^2 , da banda do analito dividida pela distância, x , que ela percorreu: $H = \sigma^2/x$.

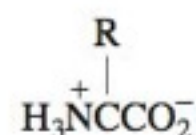
altura do prato reduzida Em cromatografia, é o quociente altura do prato/ d , onde o numerador é a altura equivalente a um prato teórico e o denominador é o diâmetro das partículas da fase estacionária.

altura equivalente a um prato teórico (AEPT) É o comprimento de uma coluna cromatográfica dividido pelo número de pratos teóricos da coluna.

amálgama Uma solução de qualquer coisa em mercúrio.

amina Um composto com a fórmula geral RNH_2 , R_2NH ou R_3N , onde R é qualquer grupo de átomos.

aminoácido Um dos 20 blocos de construção das proteínas, tendo a estrutura geral



onde R é um substituinte diferente para cada ácido.

amostra aleatória Amostra bruta formada pela tomada aleatória de porções de um lote inteiro.

amostra bruta Material retirado do lote que está sendo analisado. A amostra é escolhida geralmente como representativa do lote inteiro. Também chamada de *amostra representativa*.

amostra cega Veja *amostra para teste de performance*.

amostra composta Amostra representativa preparada a partir de um material heterogêneo. Se o material consiste em regiões distintas, a amostra composta é feita de porções de cada região, com quantidades relativas proporcionais ao tamanho de cada região.

amostra de laboratório Porção da amostra bruta coletada para análise no laboratório. Ela deve possuir a mesma composição da amostra bruta.

amostra de teste de performance Em um série de medidas analíticas, uma amostra de teste de performance é inserida para ver se o procedimento dá resultados corretos quando o analista não conhece a resposta certa. A amostra de teste de performance é formulada por alguém, que não é o analista, para conter uma concentração conhecida do analito. Também chamada uma *amostra de controle de qualidade* ou *amostra cega*.

amostra para controle de qualidade Veja *amostra para teste de performance*.

amostra representativa Veja *amostra bruta*.

amostragem Processo de coleta de uma amostra representativa para análise.

ampère, A Um ampère é a corrente que produzirá uma força de exatamente 2×10^{-7} N/m, quando a corrente circular através de dois condutores paralelos “infinitamente” longos, de seção transversal desprezível, com um espaçamento de 1 m, no vácuo.

amperímetro Instrumento para medida da corrente elétrica.

amperometria Medida da corrente elétrica com objetivos analíticos.

amplitude de modulação Na polarografia pulsada, a magnitude do pulso de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho.

análise de ativação por nêutron Uma técnica em que é observada a radiação de uma amostra bombardeada por nêutrons lentos. A radiação fornece informações qualitativas e quantitativas acerca da composição da amostra.

análise de Fourier Processo de decomposição de uma função em uma série infinita de termos seno e cosseno. Como cada termo representa uma certa frequência ou comprimento de onda, a análise de Fourier decompõe uma função em seus componentes de frequência ou de comprimentos de onda.

análise de nitrogênio pelo método Kjeldahl Procedimento para a análise de nitrogênio em compostos orgânicos. O composto é digerido com H_2SO_4 em ebulição para converter o nitrogênio em NH_4^+ , que é tratado com base e destilado como NH_3 para dentro de uma solução ácida-padrão. O número de mols de ácido consumido é igual ao número de mols de NH_3 liberado pelo composto.

análise de traços Análise química de níveis muito baixos de analito, normalmente ppm ou menor.

análise de variância Ferramenta estatística usada para dividir o erro aleatório global nas contribuições provenientes de várias fontes.

análise direta em tempo real, ADTR Uma fonte de ADTR produz He ou N_2 excitados, que é direcionado para a superfície de um objeto a ser amostrado na atmosfera ambiente. As espécies excitadas reagem com a umidade do ar para formar agrupamentos de água protonada que reagem com o analito M produzindo MH^+ . O íon MH^+ é medido pela espectrometria de massa.

análise eletrogravimétrica Técnica em que a massa de um depósito eletrolítico é usada para quantificar o analito.

análise espectrofotométrica Qualquer método em que a absorção de luz, emissão, reflexão ou espalhamento, é usado para medir concentrações químicas.

análise gravimétrica Qualquer método analítico que se baseia na medida da massa de uma substância (como um precipitado) para completar a análise.

análise por combustão Técnica na qual uma amostra é aquecida em atmosfera de O_2 para oxidá-la a CO_2 e H_2O , que são coletados e pesados ou medidos por cromatografia a gás. Modificações permitem a análise simultânea de N, S e halogêneos.

análise por injeção de fluxo Técnica analítica na qual a amostra é injetada dentro de um líquido fluindo contendo um reagente que reage com o analito. Também podem ser injetados outros reagentes dentro

do fluxo abaixo. Como a amostra flui do injetor para o detector, a zona da amostra amplifica e reage com reagente para formar um produto ao qual o detector responde.

análise por injeção sequencial Técnica analítica relacionada a injeção de fluxo. Amostra e reagentes são injetados em uma bobina de retenção através de uma válvula de várias vias. Depois de um tempo de reação adequado, o fluxo é invertido e as zonas de reagente, produto e amostra são empurradas através de um detector para medir a quantidade de produto. O fluxo não é contínuo, de modo que a injeção sequencial consome menos reagentes do que a injeção de fluxo.

análise por redissolução Uma técnica polarográfica sensível em que o analito é concentrado a partir de uma solução diluída por redução dentro de uma única gota (ou um filme) de Hg. Em seguida, o Hg é analisado polarograficamente durante um processo de redissolução anódica. Alguns analitos podem ser concentrados por oxidação sobre um eletrodo diferente do Hg e redissolvidos em um processo de redução.

análise qualitativa O processo de determinação da identidade dos constituintes de uma substância.

análise quantitativa O processo da medida de quanto um constituinte está presente em uma substância.

análise termogravimétrica Uma técnica em que a massa de uma substância é medida quando a substância é aquecida. As variações na massa refletem a decomposição da substância, frequentemente em produtos bem-definidos.

análise volumétrica Uma técnica na qual é medido o volume de material necessário para reagir com o analito.

analito Substância que está sendo analisada.

anidro Adjetivo que caracteriza uma substância da qual foi retirada toda a água.

ânion Um íon carregado negativamente.

ânion carboxilato Base conjugada (RCO_2^-) de um ácido carboxílico.

anodo O eletrodo em que ocorre a oxidação. Na eletroforese é o eletrodo carregado positivamente.

anolito A solução presente no compartimento do anodo de uma célula eletroquímica.

anticorpo Uma proteína fabricada por um organismo para isolar moléculas estranhas ao organismo e marcá-las para destruição.

antígeno Uma molécula que é estranha a um organismo e que provoca a produção de anticorpos.

antilogaritmo O antilogaritmo de a é b se $10^a = b$.

aprisionamento a frio Técnica de injeção de cromatografia a gás sem divisor de fluxo em que o soluto é condensado bem abaixo do seu ponto de ebulição em uma banda estreita no início da coluna.

aprisionamento do solvente Técnica de injeção da cromatografia a gás sem divisão de fluxo, em que o solvente é condensado próximo ao seu ponto de ebulição no início da coluna. Os solutos se dissolvem em uma banda estreita no solvente condensado.

aptâmero Um pedaço curto (de 15-40 bases) de DNA (ácido desoxirribonucleico), de fita simples ou fita dupla, ou RNA (ácido ribonucleico) que se liga fortemente a uma molécula selecionada.

aquecimento Joule Calor produzido em um circuito elétrico pela passagem da corrente. Potência (J/s) = I^2R , em que I é a corrente (A) e R é a resistência (ohms).

aquosa Em água (como uma solução *aquosa*).

atividade, \mathcal{A} O valor que substitui a concentração em uma expressão de equilíbrio termodinamicamente correta. A atividade de X é dada por $\mathcal{A}_X = [\text{X}]\gamma_X$, onde γ_X é o coeficiente de atividade e $[\text{X}]$ é a concentração.

atmosfera, atm Uma atmosfera é definida como uma pressão de 101 325 Pa. Ela é igual à pressão exercida por uma coluna de 760 mm de Hg ao nível do mar.

atmosfera iônica Região da solução em torno de um íon ou de uma partícula carregada. Ela contém um excesso de íons de carga oposta a do íon ou da partícula carregada.

atomização Processo em que um composto é decomposto em alta temperatura em seus átomos.

átomo-grama Quantidade de um elemento contendo o número de Avogadro de átomos; é o mesmo que um mol do elemento.

autoabsorção Em uma medida de luminescência, uma concentração alta de moléculas do analito pode absorver a energia de excitação proveniente do analito excitado. Também chamada *efeito de filtro interno*. Se a energia absorvida é dissipada como calor em vez de luz, a fluorescência não aumenta proporcionalmente a concentração do analito. A concentração do analito pode ser tão alta que a fluorescência *diminui* com o aumento da concentração. Na espectroscopia atômica de emissão de chama, há uma concentração menor de átomos no estado excitado na parte externa, mais fria, da chama do que na parte interna, mais quente. Os átomos frios podem absorver a emissão dos átomos quentes e, desse modo, diminuir o sinal observado.

autoprotólise Reação na qual duas moléculas da mesma espécie transferem um próton uma para a outra, por exemplo, $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$.

autotitulado Um instrumento que dispensa a medida das quantidades de titulante adicionadas a uma solução e monitora uma propriedade, tal como o pH ou o potencial de eletrodo, depois de cada adição. O instrumento realiza a titulação automaticamente e pode determinar o ponto final automaticamente. Os dados podem ser transferidos para uma planilha para interpretação futura.

avaliação Na certificação de qualidade, é o processo de (1) coletar dados para mostrar que os procedimentos analíticos estão operando dentro dos limites especificados e (2) da verificação de que os resultados finais satisfazem os objetivos.

azeótropo Destilado produzido por dois líquidos, tendo ponto de ebulição constante. Possui composição constante, contendo ambas as substâncias.

balança eletrônica Um dispositivo de pesagem que usa um motor auxiliar eletromagnético para equilibrar a carga no prato. A massa da carga é proporcional à corrente necessária para equilibrá-la.

balança mecânica Balança tendo um feixe de pivôs sobre um suporte. Massas-padrão são usadas para medir a massa de uma amostra desconhecida.

balanço de carga Uma afirmativa de que a soma de todas as cargas positivas presentes na solução é igual ao módulo da soma de todas as cargas negativas na solução.

balanço de massa Afirmativa de que a soma do número de mols de qualquer elemento em todas as suas formas presentes em uma solução tem que ser igual ao número de mols daquele elemento liberado para a solução.

balão volumétrico Tipo de balão que tem um gargalo fino e comprido, com uma marca de calibração. Quando o nível de líquido está na marca de calibração, o balão contém seu volume de líquido especificado em uma temperatura especificada.

banda de condução Níveis de energia contendo elétrons de condução em um semicondutor.

banda de valência Níveis de energia contendo os elétrons de valência em um semicondutor. Os elétrons nesses níveis estão localizados nas ligações químicas.

barra de erro Representação gráfica da incerteza em uma medida.

base Substância que diminui a concentração de H^+ quando é adicionada à água.

base de Brønsted-Lowry Um receptor de próton (íon hidrogênio).

base de Lewis Substância que pode formar uma ligação química pelo compartilhamento de um par de elétrons com uma outra espécie.

batimento Veja *ruído da linha*.

bicamada Membrana de estrutura bidimensional, formada por um surfactante em que a cabeça polar ou iônica está apontando para fora e a cauda apolar está apontada para dentro.

bicamada lipídica Camada dupla formada por moléculas contendo uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica. As caudas das duas camadas se associam umas com as outras, enquanto as cabeças entram no solvente aquoso.

biossensor Dispositivo que usa componentes biológicos, como enzimas, anticorpos ou DNA, combinado com sinais elétricos, ópticos,

ou outros sinais, para alcançar uma resposta altamente seletiva para um determinado analito.

bloqueio Ocorre quando um íon metálico se liga firmemente a um íon metálico indicador. Um indicador bloqueado não é adequado para uma titulação, pois não é observada nenhuma mudança de cor no ponto final.

bomba Vaso fechado para a realização de reações em alta temperatura e alta pressão.

branco Solução preparada a partir de todos os reagentes, mas sem o analito, usada em um procedimento analítico. O sinal do analito medido com o branco pode ser devido às impurezas nos reagentes ou, possivelmente, às interferências.

branco de campo Um branco da amostra é exposto às condições ambientais no local de coleta da amostra e transportado da mesma maneira que as outras amostras entre o laboratório e o campo.

branco de método Uma amostra que contém todos os constituintes exceto o analito. O branco é usado através de todas as etapas de uma análise química incluindo a preparação da amostra.

branco para reagente Uma solução preparada a partir de todos os reagentes, mas sem o analito. O branco mede a resposta do método analítico para as impurezas nos reagentes ou quaisquer outros efeitos causados por qualquer componente além do analito. O branco para reagente, diferente do *branco de método*, não está sujeito a todas as etapas de preparação da amostra antes da análise.

buraco Ausência de um elétron em um semicondutor. Quando um elétron vizinho se move dentro do buraco, é criado um novo buraco de onde o elétron veio. Isso significa que um buraco pode se mover através do sólido da mesma forma que o elétron pode se mover através do sólido.

bureta Um tubo de vidro calibrado com uma torneira na parte inferior. Usada para liberar volumes conhecidos de líquido.

cadeia de custódia Caminho percorrido por uma amostra desde o instante em que ela é coletada até o momento em que é analisada e, possivelmente, arquivada.

cadinho de Gooch Recipiente curto, em forma de copo, com buracos no fundo, usado para filtração ou combustão de precipitados. Para a combustão, o cadinho é feito de porcelana ou platina e forrado com um material de asbesto purificado para reter o precipitado. Para precipitados que não precisam de combustão, o cadinho é feito de vidro e tem um disco de vidro poroso em vez de buracos no fundo.

calcinação Aquecimento em alta temperatura de alguns precipitados gravimétricos para convertê-los em uma composição constante e conhecida que possa ser pesada.

calibração Processo que associa uma grandeza física real (como massa, volume, força ou corrente elétrica) com uma quantidade indicada na escala de um instrumento.

camada de baixo índice de refração Cobertura; sobrecamada. Camada envolvendo a parte central de uma fibra óptica.

camada de difusão Região próxima ao eletrodo contendo excesso de produto ou falta do reagente envolvido na reação do eletrodo. A espessura dessa camada pode ser de centenas de micrômetros.

candela, cd Intensidade luminosa, em uma dada direção, de uma fonte que emite radiação monocromática de frequência 540 THz e que tem uma intensidade radiante de $1/683 \text{ W/sr}$ nessa direção.

capacidade do tampão, β Uma medida da capacidade de um tampão resistir a mudanças no pH. Quanto maior a capacidade do tampão, maior a resistência à mudança do pH. A definição da capacidade do tampão é $\beta = dC_b/d\text{pH} = -dC_a/d\text{pH}$, onde C_a e C_b são os números de mols de ácido, ou base, forte por litro necessários para produzir uma mudança de uma unidade no pH. Também chamada *intensidade do tampão*.

capacitância A capacitância elétrica de duas superfícies carregadas paralelas é a carga de cada superfície dividida pela diferença de potencial elétrico (volts) entre as duas superfícies.

característica Parte de um logaritmo à esquerda da vírgula decimal.

carbonização a seco Oxidação da matéria orgânica com O_2 em alta temperatura separando componentes inorgânicos para análise.

carbonização úmida Destruição de matéria orgânica em uma amostra por um reagente líquido (como o HClO_4 aquoso em ebulição) antes da análise de um componente inorgânico.

carbono inorgânico Em amostras de águas naturais ou efluentes industriais, a quantidade de carbonato e bicarbonato dissolvido.

carbono orgânico total Em uma amostra de água natural ou de efluente industrial, é a quantidade de CO_2 produzida quando a amostra é primeiro acidificada e purgada para remover o carbonato e o bicarbonato, e então é oxidada completamente pelo oxigênio a 900°C na presença de catalisador.

carbono total Em uma amostra de água natural ou de efluente industrial, é a quantidade de CO_2 produzida quando a amostra é completamente oxidada pelo oxigênio a 900°C na presença de um catalisador.

carcinogênico ou cancerígeno Um agente causador de câncer.

carga elétrica, q Quantidade de eletricidade medida em coulombs.

cátion Um íon carregado positivamente.

catodo Eletrodo no qual ocorre a redução. Na eletroforese é o eletrodo carregado negativamente.

católito Solução presente no compartimento do catodo de uma célula eletroquímica.

cauda Banda cromatográfica assimétrica em que a última parte da banda elui muito lentamente. Frequentemente resulta da adsorção de um soluto em sítios pouco ativos na fase estacionária.

célula de colisão O estágio intermediário de um espectrômetro de massa tandem, no qual o íon precursor selecionado pelo primeiro estágio é fragmentado pelas colisões com as moléculas de gás.

célula eletrolítica Célula na qual uma reação química, que não ocorreria de outro modo, é direcionada pelo potencial aplicado entre os dois eletrodos.

célula eletroquímica Veja *pilha eletroquímica*.

centímetro recíproco, cm^{-1} A unidade mais comum de número de onda, $1/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda em cm.

certificação da qualidade Indicação quantitativa que demonstra se os dados necessários foram encontrados. Também se refere ao processo mais amplo que inclui controle de qualidade, avaliação de qualidade e documentação de procedimentos e resultados projetados para assegurar a qualidade adequada dos dados.

chamuscado Em uma análise gravimétrica, o precipitado e o papel-filtro são inicialmente *secos* suavemente. Então, o papel-filtro é *chamuscado* em uma temperatura média para destruir o papel sem deixar que ele se inflame. Finalmente, o precipitado é queimado em alta temperatura para convertê-lo na sua forma analítica.

CIH Veja *cromatografia de interação hidrofílica*.

coagulação Em relação à análise gravimétrica é o processo em que pequenos cristais se agregam para formarem cristais grandes.

cocromatografia Veja *contaminação proposital*.

coeficiente angular Para uma reta cuja equação é $y = mx + b$, o valor de m é o coeficiente angular. Ele é a razão $\Delta y/\Delta x$ para qualquer segmento de reta.

coeficiente de absorção A luz absorvida por uma amostra é atenuada na razão $P_2/P_1 = e^{-\alpha b}$, onde P_1 é a energia radiante inicial, P_2 é a energia radiante após atravessar o caminho óptico b e α é chamado de coeficiente de absorção.

coeficiente de atividade, γ O número pelo qual a concentração deve ser multiplicada para dar a atividade.

coeficiente de atrito Uma molécula migrando através de uma solução é retardada por uma força proporcional à sua velocidade. A constante de proporcionalidade é o coeficiente de atrito.

coeficiente de correlação O quadrado do coeficiente de correlação, R^2 , é uma medida da qualidade do ajuste de uma reta aos pontos experimentais. Quanto mais próximo R^2 é igual a 1, melhor o ajuste.

coeficiente de difusão, D Definido pela primeira lei de Fick da difusão: $J = -D(dc/dx)$, onde J é a velocidade com que as moléculas se difundem através de um plano de área unitária e dc/dx é o gradiente de concentração na direção da difusão.

coeficiente de distribuição, D Para um soluto particionado entre duas fases, o coeficiente de distribuição é a concentração total de todas as formas de soluto na fase 2 dividida pela concentração total na fase 1.

coeficiente de extinção Veja *absortividade molar*.

coeficiente de fugacidade O coeficiente de atividade de um gás.

coeficiente de partição, K A constante de equilíbrio para a reação na qual um soluto é particionado entre duas fases: soluto (na fase 1) \leftrightarrow soluto (na fase 2).

coeficiente de seletividade Em relação ao eletrodo íon-seletivo, é uma medida da resposta relativa do eletrodo para dois íons diferentes. Na cromatografia de troca iônica, o coeficiente de seletividade é a constante de equilíbrio para o deslocamento de um íon por outro a partir da resina.

coeficiente de turbidez A transmitância de uma solução turva é dada por $P/P_0 = e^{-\tau b}$, onde P é a energia radiante transmitida, P_0 é a energia radiante incidente, b é o caminho óptico e τ é o coeficiente de turbidez.

coeficiente de variação É o desvio-padrão (s) expresso em porcentagem do valor médio (\bar{x}): coeficiente de variação = $100 \times s/\bar{x}$. Também chamado de *desvio-padrão relativo*.

coeficiente médio de atividade Para o sal (cátion) $_m$ (ânion) $_n$, o coeficiente médio de atividade, γ_{\pm} , está relacionado aos coeficientes de atividade dos íons individuais (γ_+ e γ_-) pela equação $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^m \gamma_-^n)^{1/(m+n)}$.

coerência O grau com que ondas eletromagnéticas estão em fase umas com as outras. A luz de laser é altamente coerente.

coíon Íon com a mesma carga do íon de interesse.

colimação Processo que faz com que os raios de luz se propaguem paralelamente uns aos outros.

coloide Partícula dissolvida com diâmetro na faixa aproximada de 1 a 500 nm. É muito grande para ser considerada uma molécula, mas muito pequena para ser simplesmente um precipitado.

coluna capilar Em cromatografia, uma coluna cujas paredes estão revestidas com a fase estacionária.

coluna com suporte recoberto Coluna capilar de cromatografia a gás em que a fase estacionária está recoberta de partículas de suporte sólido ligadas à parede interior da coluna.

coluna de camada porosa Coluna de cromatografia a gás contendo uma fase sólida adsorvente revestida na superfície interna de sua parede.

coluna de parede recoberta Coluna cromatográfica oca na qual a fase estacionária está recobrindo a superfície interior da coluna.

coluna de proteção Veja *pré-coluna*.

coluna empacotada Uma coluna cromatográfica preenchida com partículas de fase estacionária.

coluna monolítica Coluna cromatográfica em que a polimerização é conduzida dentro da coluna para preencher a coluna com a fase estacionária porosa. Colunas monolíticas tendem a permitir vazões maiores, pois a estrutura de poro é mantida em alta pressão.

coluna separadora Coluna de troca iônica usada para separar as espécies de analito na cromatografia iônica.

comprimento de onda, λ A distância entre as cristas consecutivas de uma onda.

concentração Expressão da quantidade por unidade de volume ou unidade de massa de uma substância. As medidas comuns de concentração são a molaridade (mol/L) e a molalidade (mol/kg de solvente).

concentração analítica Veja *concentração formal*.

concentração formal, F É a molaridade de uma substância se ela não mudar sua forma química ao se dissolver. Representa o número total de mols de substância dissolvida em um litro de solução, independentemente de quaisquer reações que existam quando o soluto é dissolvido. Também chamada *concentração analítica* ou *formalidade*.

condutividade térmica, κ Velocidade com que uma substância transporta calor (energia por unidade de tempo por unidade de área) através de um gradiente de temperatura (graus por unidade de distância). Fluxo de energia [$\text{J}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$] = $-\kappa(dT/dx)$, onde κ é a condutividade térmica [$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$] e dT/dx é o gradiente de temperatura (K/m).

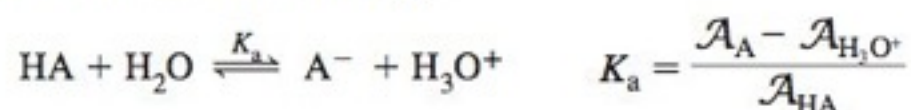
condutividade, σ Constante de proporcionalidade entre a densidade de corrente elétrica, J (A/m²), e o campo elétrico, E (V/m): $J = \sigma E$. As unidades são $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. A condutividade é o inverso da resistividade.

cone de potencial Potencial aplicado entre o *cone seletor* e um orifício próximo através do qual íons gasosos fluem para dentro do separador de massa de um espectrômetro de massa. O módulo do potencial pode ser aumentado para promover a dissociação ativada por colisão dos íons antes da separação de massa.

conjunto de diodos Conjunto de diodos semicondutores usado para detectar luz. O conjunto é usado normalmente para detectar a luz que tenha sido decomposta em seus comprimentos de onda. Uma banda pequena de comprimentos de onda alcança cada detector.

constante de autoprotólise A constante de equilíbrio para uma reação de autoprotólise.

constante de dissociação ácida, K_a Constante de equilíbrio para a reação de um ácido, HA, com H₂O:



constante de “dissociação” da base O mesmo que *constante de hidrólise da base, K_b* .

constante de equilíbrio, K Para a reação $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$, $K = \mathcal{A}_{\text{C}}^c \mathcal{A}_{\text{D}}^d / \mathcal{A}_{\text{A}}^a \mathcal{A}_{\text{B}}^b$, onde \mathcal{A}_i é a atividade da i -ésima espécie.

constante de estabilidade Veja *constante de formação*.

constante de Faraday, F $9,648\,5 \times 10^4$ C/mol de carga.

constante de formação condicional, K'_f Constante de equilíbrio para a formação de um complexo em determinado conjunto de condições estabelecidas, tais como pH, força iônica e concentração das espécies complexantes auxiliares. Também chamada de *constante de formação efetiva*.

constante de formação cumulativa, β_n A constante de equilíbrio para uma reação do tipo $\text{M} + n\text{X} \rightleftharpoons \text{MX}_n$. Também chamada *constante de formação global*.

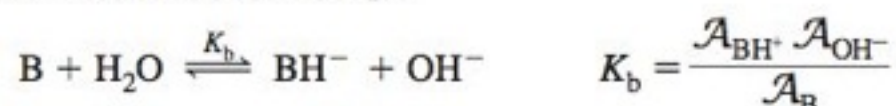
constante de formação efetiva, K'_f Veja *constante de formação condicional*.

constante de formação escalonada, K_n A constante de equilíbrio para uma reação do tipo $\text{ML}_{n-1} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$.

constante de formação global, β_n Veja *constante de formação cumulativa*.

constante de formação, K_f A constante de equilíbrio para a reação de um metal com seus ligantes para formar um complexo metal-ligante. Também chamada *constante de estabilidade*. Veja também *constante de formação condicional*.

constante de hidrólise da base, K_b Constante de equilíbrio para a reação de uma base, B, com H₂O:



constante de microequilíbrio Uma constante de equilíbrio que descreve a reação de um sítio quimicamente distinto em uma molécula. Por exemplo, uma base pode ser protonada em dois sítios distintos, cada um dos quais possui uma constante de equilíbrio diferente.

constante de Planck Constante fundamental da natureza igual à energia da luz dividida por sua frequência: $h = E/\nu = 6,626 \times 10^{-34}$ J · s.

constante dielétrica, ϵ A força eletrostática, F , entre duas partículas carregadas é dada por $F = kq_1q_2/\epsilon r^2$, em que k é uma constante, q_1 e q_2 são as cargas, r é a separação entre as partículas e ϵ é a constante dielétrica do meio. Quanto maior a constante dielétrica, menos força é exercida por uma partícula carregada sobre a outra.

contaminação intencional Adição de um composto conhecido (geralmente em uma concentração conhecida) a uma amostra desconhecida. Na espectrometria de massa de diluição isotópica, a adição proposital envolve a adição de um isótopo não usual. Também chamada de *fortificação*.

contraeletrodo Veja *eletrodo auxiliar*.

contraíon Íon com carga oposta ao íon de interesse.

controle de qualidade Medidas ativas tomadas para assegurar a exatidão e a precisão necessárias de uma análise química.

convecção Processo em que o soluto é transportado de um lado para o outro pelo movimento da solução.

conversão interna Transição eletrônica isoenergética, não radiativa, entre estados de mesma multiplicidade de spin eletrônico.

copo de Faraday Um detector de espectrometria de massa para íons, em que cada cátion chegando é neutralizado por um elétron. A corrente necessária para neutralizar os íons é proporcional ao número de cátions chegando no copo de Faraday.

coprecipitação Ocorre quando uma substância, cuja solubilidade não é ultrapassada, precipita junto com uma cuja solubilidade é ultrapassada.

corpo negro Superfície ideal que absorve todos os fótons que a atingem. Se a temperatura do corpo negro é constante, ele absorve tanta energia radiante quanto ele emite.

correção de background de Smith-Hieftje Em espectroscopia de absorção atômica, é um método de distinguir o sinal do analito do sinal de background, baseado na aplicação de um pulso periódico de corrente alta à lâmpada de cátodo oco para distorcer o sinal da lâmpada. O sinal detectado durante o pulso de corrente é subtraído do sinal detectado sem o pulso para obter a resposta corrigida.

correção do background Na espectroscopia atômica, um meio de distinguir o sinal devido ao analito do sinal devido à absorção, à emissão ou ao espalhamento pela chama, forno, plasma ou matriz da amostra.

correção Zeeman do background Técnica usada na espectroscopia atômica na qual os sinais do analito são deslocados para fora da faixa do monocromador do detector pela aplicação de um forte campo eletromagnético na amostra. O sinal que permanece é o background.

corrente capacitiva Veja *corrente de carregamento*.

corrente de carregamento Corrente elétrica que surge da carga ou descarga da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução. Também chamada *corrente capacitiva* ou *corrente do condensador*.

corrente de difusão Corrente observada quando a velocidade da eletrólise é limitada pela velocidade de difusão do analito no sentido do eletrodo. Na polarografia, corrente de difusão = corrente limite – corrente residual.

corrente de escuro pequena corrente produzida por um fotodetector na ausência de luz.

corrente do condensador Veja *corrente de carregamento*.

corrente faradaica Componente da corrente em uma célula (pilha) eletroquímica devido às reações de oxidação e de redução.

corrente, I Quantidade de carga fluindo através de um circuito por unidade de tempo (C/s).

corrente limite Em uma experiência polarográfica, é a corrente que é alcançada no platô da onda polarográfica. Veja também *corrente de difusão*.

corrente residual A pequena corrente observada antes do potencial de decomposição em uma eletrólise.

coulomb, C Quantidade de carga por segundo que passa por qualquer ponto em um circuito quando a corrente é de 1 ampère. Há aproximadamente 96.485 coulombs em um mol de elétrons.

coulometria Uma técnica na qual a quantidade de analito é determinada medindo-se o número de coulombs necessários para a eletrólise completa.

coulômetro Um dispositivo que gera um reagente redox para reagir quantitativamente com o analito e que mede o número de elétrons necessários para gerar o reagente redox.

crescimento da partícula Processo no qual as moléculas se tornam ligadas ao cristal para formarem um cristal maior.

cristal piezoelétrico Um cristal que se deforma quando um campo elétrico é aplicado.

cristalização Processo no qual uma substância sai lentamente da solução para formar um sólido com um arranjo regular de átomos.

cromatografia Técnica na qual as moléculas presentes na fase móvel são separadas devido às suas diferentes afinidades com a fase estacionária. Quanto maior a afinidade com a fase estacionária, mais tempo a molécula ficará retida.

cromatografia a gás Uma forma de cromatografia em que a fase móvel é um gás.

cromatografia analítica Cromatografia de pequenas quantidades de substância conduzida com propósito de análise qualitativa, quantitativa ou ambas.

cromatografia capilar eletrocínética micelar Uma forma de eletroforese capilar em que um surfactante formador de micelas está presente. Os tempos de migração dos solutos dependem da fração de tempo gasto nas micelas.

cromatografia de adsorção Uma técnica na qual o soluto fica em equilíbrio entre a fase móvel e os sítios de adsorção na fase estacionária.

cromatografia de afinidade Uma técnica na qual um determinado soluto é retido por uma coluna em virtude de uma interação específica com uma molécula ligada covalentemente à fase estacionária.

cromatografia de camada fina Cromatografia líquida em que a fase estacionária reveste um vidro plano ou uma placa plástica. O soluto é colocado próximo ao fundo da placa. A extremidade do fundo da placa é colocada em contato com o solvente, que se arrasta para cima, pela placa, devido a ação da capilaridade.

cromatografia de exclusão de tamanho Veja *cromatografia de exclusão molecular*.

cromatografia de exclusão molecular Uma técnica em que a fase estacionária tem uma estrutura porosa dentro da qual podem entrar moléculas pequenas, mas as moléculas grandes não podem. As moléculas são separadas pelo tamanho, com as moléculas maiores se movendo mais rapidamente do que as menores. Também chamada *cromatografia de filtração em gel* ou *cromatografia de permeação em gel*.

cromatografia de fase normal Separação cromatográfica utilizando uma fase estacionária polar e uma fase móvel menos polar.

cromatografia de fase reversa Uma técnica na qual a fase estacionária é menos polar do que a fase móvel.

cromatografia de filtração em gel Veja *cromatografia de exclusão molecular*.

cromatografia de fluido supercrítico Cromatografia usando um fluido supercrítico como fase móvel. É capaz de separações altamente eficientes de solutos não voláteis e de usar detectores apropriados para gases ou líquidos.

Cromatografia de interação hidrofílica Separação cromatográfica de solutos polares com uma fase estacionária hidrofílica utilizando como eluente uma mistura de fases orgânica-aquosa. A força do eluente aumenta com a diminuição do solvente orgânico. Frequentemente chamada de CIH.

cromatografia de interação hidrofóbica Separação cromatográfica baseada na interação de um soluto hidrofóbico com uma fase estacionária hidrofóbica.

cromatografia de íon suprimido Separação de íons usando uma coluna de troca iônica seguida por um supressor (membrana ou coluna) para remover o eluente iônico.

cromatografia de par iônico Separação de íons em uma coluna de cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa pela adição ao eluente de um contra-íon hidrofóbico que faz par com o íon do analito e é atraído para a fase estacionária.

cromatografia de partição Técnica em que a separação é alcançada pelo equilíbrio do soluto entre duas fases.

cromatografia de permeação em gel Veja *cromatografia de exclusão molecular*.

cromatografia de troca iônica Técnica na qual os íons do soluto são retidos por sítios de carga oposta na fase estacionária.

cromatografia iônica Separação de íons por troca iônica na cromatografia líquida de alta eficiência. Veja também *cromatografia de íon suprimido* e *cromatografia iônica de coluna única*.

cromatografia iônica de coluna única Separação de íons em uma coluna de troca iônica de baixa capacidade usando eluente de baixa força iônica.

cromatografia líquida Uma forma de cromatografia em que a fase móvel é um líquido.

cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) Uma técnica cromatográfica que usa para fase estacionária partículas muito

pequenas e uma alta pressão para forçar o solvente a passar através da coluna.

cromatografia por exclusão iônica Uma técnica na qual os eletrólitos são separados dos não eletrólitos por meio de uma resina de troca iônica.

cromatografia preparativa Cromatografia de grandes quantidades de material feita com o propósito de obter o material puro.

cromatógrafo Uma máquina usada para efetuar a cromatografia.

cromatograma Um gráfico mostrando a resposta do detector cromatográfico em função do tempo ou do volume de eluição.

cromatograma de íon extraído Cromatograma obtido coletando-se consecutivos espectros de massa de todo o intervalo, mas selecionando-se apenas um valor de m/z para mostrar. Um cromatograma de íon selecionado fornece uma razão sinal/ruído maior do que um cromatograma de íon extraído porque todo o tempo é tomado para monitorar apenas um ou poucos valores de m/z no cromatograma de íon selecionado.

cromatograma de íon selecionado Um gráfico da resposta do detector contra o tempo quando um espectrômetro de massa monitora apenas uma ou umas poucas espécies, com razões massa/carga (m/z) selecionadas, emergindo de um cromatógrafo. Também chamado *cromatograma de massa*.

cromatograma de massa Veja *cromatograma de íon selecionado*.

cromatograma iônico total Um gráfico da resposta do detector contra o tempo quando um espectrômetro de massa monitora todos os íons que emergem de um cromatógrafo acima de uma razão m/z selecionada.

cromatograma reconstituído a partir de todos os íons Na cromatografia, um gráfico da soma das intensidades de todos os íons detectados em todas as massas (acima de um valor selecionado) contra o tempo.

crômóforo Parte de uma molécula responsável pela absorção de luz de uma determinada frequência.

cronoamperometria Técnica em que se varia rapidamente o potencial de um eletrodo de trabalho em uma solução sem agitação enquanto se mede a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo. Vamos admitir que o analito seja reduzido e que o potencial do eletrodo de trabalho se torne mais negativo. Inicialmente, não ocorre nenhuma redução. Em um determinado potencial, o analito começa a ser reduzido e a corrente aumenta. Como o potencial se torna mais negativo, a corrente aumenta mais enquanto a concentração do analito na superfície do eletrodo diminui. Esse comportamento perdura, até que a concentração do analito na superfície atinge um valor suficientemente baixo. Então, a corrente diminui, embora o potencial se torne mais negativo. A corrente máxima é proporcional à concentração do analito no seio da solução.

cronopotenciometria Uma técnica em que uma corrente constante é forçada a fluir entre dois eletrodos. A diferença de potencial permanece razoavelmente constante até que a concentração de uma espécie eletroativa torna-se muito baixa. Então, a diferença de potencial muda rapidamente assim que uma nova reação redox assume a sobrecarga do fluxo de corrente. O tempo decorrido quando o potencial mudou repentinamente é proporcional à concentração das espécies eletroativas iniciais presentes no seio da solução.

cruzamento intersistemas Transição eletrônica não radiativa, isoenergética, entre dois estados com diferentes multiplicidades do spin eletrônico.

cubeta Célula com paredes transparentes usada para se colocar as amostras para medidas espectrofotométricas.

curva de calibração Gráfico mostrando o valor de alguma propriedade contra a concentração do analito. Quando a propriedade correspondente de uma amostra desconhecida é medida, sua concentração pode ser determinada a partir do gráfico.

curva de titulação Um gráfico mostrando como a concentração de um reagente, ou uma propriedade física da solução, varia quando um reagente (o titulante) é adicionado ao outro (o analito).

curva normal de erro Veja *distribuição gaussiana*.

curva-padrão Um gráfico mostrando a resposta de uma técnica analítica para quantidades conhecidas do analito.

dados brutos Valores individuais de uma quantidade medida experimentalmente, tal como as áreas dos picos de um cromatograma ou os volumes de uma bureta.

dados tratados Concentrações ou quantidades de analito obtidas a partir dos dados brutos usando uma curva de calibração ou algum outro método de calibração.

dalton, Da Unidade de massa atômica definida como 1/12 da massa do ^{12}C .

decantar Separação do líquido de um sólido ou, talvez, de um outro líquido mais denso. A fase mais densa permanece na parte inferior.

demanda bioquímica de oxigênio, DBO Em uma amostra de água, é a quantidade de oxigênio dissolvido consumida pelos micro-organismos durante um período de incubação de 5 dias em um frasco fechado a 20°C. O consumo de oxigênio é limitado pelos nutrientes orgânicos, de forma que a DBO é uma medida da concentração de poluentes.

demanda química de oxigênio, DQO Em uma amostra de água natural ou em uma amostra de efluente industrial, é a quantidade de O_2 equivalente à quantidade de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ consumido pelo refluxo da amostra com solução-padrão de dicromato-ácido sulfúrico contendo Ag^+ como catalisador. Como 1 mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ consome 6e^- ($\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$), ele é equivalente a 1,5 mol de O_2 ($\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-}$). Veja também *oxidabilidade*.

demanda total de oxigênio Em uma amostra de água natural ou de efluente industrial, é a quantidade de O_2 necessária para a oxidação completa das espécies presentes na água a 900°C na presença de um catalisador.

densidade Uma grandeza adimensional igual à massa de uma substância dividida pela massa de um volume igual de água a 4°C. De forma aproximada, a densidade é idêntica a massa específica em g/mL.

densidade de corrente Corrente elétrica por unidade de área (A/m^2).

densidade óptica, DO Veja *absorbância*.

deposição em subpotencial redução de M^{n+} para formar uma monocamada de átomos de M sobre a superfície de um outro material, tal como o ouro. Se o potencial de redução para formar a monocamada sobre o ouro é menos negativo do que o potencial requerido para reduzir M^{n+} sobre o metal M, dizemos que ocorre deposição em subpotencial.

derivatização Alteração química para prender um grupo a uma molécula de forma que ela possa ser detectada convenientemente. Alternativamente, o tratamento pode alterar a volatilidade ou a solubilidade para permitir uma separação mais fácil.

deslocamento Mudança lenta na resposta de um instrumento devido a diversas causas, tais como variações nos componentes elétricos com a temperatura, variação de tensão na linha que alimenta o instrumento e envelhecimento dos componentes dentro do instrumento. Também é chamado *ruído 1/f* ou *ruído de pulsação*.

desmascaramento Remoção de um agente de mascaramento das espécies protegidas pelo agente de mascaramento.

despolarizador Uma molécula que é oxidada ou reduzida em baixo potencial. Ela é adicionada a uma célula eletrolítica para impedir que o potencial do catodo ou do anodo se torne muito excessivo.

despolarizador anódico Uma molécula que é oxidada facilmente, impedindo, dessa forma, que o potencial do anodo de uma célula eletroquímica se torne muito positivo.

despolarizador catódico Uma molécula que é reduzida facilmente e, assim, impede que o potencial do catodo de uma célula eletroquímica se torne muito pequeno.

desproporcionamento Uma reação em que um elemento em um estado de oxidação forma produtos contendo aquele elemento tanto em um estado de oxidação menor quanto em um estado de oxidação maior; por exemplo, $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu(s)}$.

dessalinização Retirada de sais (ou de quaisquer moléculas pequenas) de uma solução de macromoléculas. A filtração em gel ou a diálise é usada para dessalinização.

dessecador Câmara selada na qual as amostras podem ser secas na presença de um dessecante e/ou fazendo-se vácuo através de uma bomba.

dessorção O desprendimento de uma substância adsorvida de uma superfície.

dessorção térmica Uma técnica de preparação de amostra usada na cromatografia a gás para liberar substâncias voláteis de uma amostra sólida através de aquecimento.

desvio-padrão Uma medida estatística da proximidade dos dados em relação ao valor médio. Para um conjunto finito de dados, o desvio-padrão, s , é calculado pela fórmula

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i^2)}{n - 1} - \frac{(\sum_i x_i)^2}{n(n - 1)}}$$

onde n é o número de resultados, x_i é um resultado individual e \bar{x} é o resultado médio. Para um grande número de medidas, s se aproxima de σ , o desvio-padrão verdadeiro da população, e \bar{x} se aproxima de μ , a média verdadeira da população.

desvio-padrão da média aritmética, σ_n O desvio-padrão de um conjunto de medidas (σ) dividido pela raiz quadrada do número de medidas (n) no conjunto: σ/\sqrt{n} .

desvio-padrão relativo Veja *coeficiente de variação*.

detecção indireta Detecção cromatográfica baseada na *ausência* de sinal de uma espécie secundária. Por exemplo, na cromatografia iônica, uma espécie iônica absorvedora de luz pode ser adicionada ao eluente. O analito não absorvente substitui uma quantidade equivalente do eluente absorvedor de luz quando o analito emerge da coluna, diminuindo assim a absorbância do eluato.

detector amperométrico Veja *detector eletroquímico*.

detector de aerossol carregado Detector sensível, aproximadamente universal, para cromatografia líquida no qual o solvente é evaporado do eluato formando um aerossol de pequenas partículas de soluto não volátil. As partículas do aerossol são carregadas através da adsorção de íons N_2^+ e fluem para um coletor que mede a carga total que alcança o detector contra o tempo.

detector de captura de elétrons Detector de cromatografia a gás que é particularmente sensível a compostos com átomos de halogênios, grupo nitro e outros grupos com alta afinidade eletrônica. O gás complementar (N_2 ou CH_4 a 5% em Ar) é ionizado pelos raios beta (β) provenientes do ^{63}Ni para liberar elétrons que produzem uma corrente pequena e estável. Analitos com alta eletroafinidade capturam alguns elétrons e reduzem a corrente do detector.

detector de chama alcalino Detector de ionização por chama que responde a N e P. Este detector produz íons quando o N ou o P entram em contato, na chama, com uma pérola de vidro contendo Rb_2SO_4 . Também chamado de *detector de nitrogênio-fósforo*.

detector de condutividade térmica Dispositivo que detecta as substâncias eluídas por uma coluna de cromatografia a gás ao medir as variações na condutividade térmica da corrente de gás.

detector de fluorescência Detector de cromatografia líquida que usa uma luz intensa ou um laser para irradiar o eluato emergindo de uma coluna e detecta a emissão radiante de solutos fluorescentes.

detector de fotocondutividade Detector cuja condutividade muda quando a luz é absorvida pelo material do detector.

detector de fotoionização Um detector de cromatografia a gás que usa radiação de ultravioleta de vácuo para ionizar compostos aromáticos e insaturados; ele tem uma pequena resposta para hidrocarbonetos saturados ou halocarbonos. Os elétrons produzidos pela ionização são coletados e medidos.

detector de índice de refração Detector de cromatografia líquida que mede a mudança no índice de refração de um eluato quando o soluto emerge da coluna.

detector de ionização de chama Detector de cromatografia a gás no qual o soluto é queimado em uma chama de H_2 /ar para produzir íons CHO^+ . A corrente transportada através da chama por esses íons é proporcional à concentração das espécies suscetíveis no eluato.

detector de nitrogênio-fósforo Veja *detector de chama alcalino*.

detector eletroquímico Detector de cromatografia líquida que mede a corrente quando um soluto eletroativo emerge da coluna e passa pelo eletrodo de trabalho, mantido em um potencial fixo em relação ao eletrodo de referência. Também chamado de *detector amperométrico*.

detector evaporativo com espalhamento de luz Detector de cromatografia líquida que faz uma névoa fina do eluato e evapora o solvente da névoa em uma região aquecida. As partículas restantes do soluto líquido ou sólido fluem por um feixe de laser e são detectadas devido às suas capacidades de espalhar a luz.

detector fotométrico de chama Detector de cromatografia a gás que mede a emissão a partir de S e de P em uma chama de H_2-O_2 .

detector fotovoltáico Fotodetector com uma junção pela qual o potencial muda quando a luz é absorvida pelo material do detector.

detector por multiplicação de elétrons através de dinodos Um detector de elétrons que funciona semelhantemente a uma fotomultiplicadora. Um elétron ao atingir a parede de vidro dopado com chumbo de um tubo em forma de U libera vários elétrons que são acelerados no tubo pelo potencial cada vez mais positivo. Depois de muitas colisões, $\sim 10^5$ elétrons atingem a parte mais estreita do tubo para cada elétron incidente.

detector quimioluminescente de enxofre Detector de cromatografia a gás para o elemento enxofre. A saída de um detector de ionização por chama é misturada com O_3 para formar um estado excitado do SO_2 que emite luz, então detectada. A resposta ao S é 10^7 vezes maior do que a resposta ao C.

detector quimioluminescente de nitrogênio Detector de cromatografia a gás no qual a combustão de eluato a $1\ 800^\circ C$ converte nitrogênio em NO , que reage com O_3 produzindo um produto quimioluminescente. A resposta ao N é 10^7 vezes maior do que a resposta ao C.

detector ultravioleta Detector de cromatografia líquida que mede a absorbância ultravioleta de solutos emergindo da coluna.

determinante O valor do determinante bidimensional $\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}$ é a diferença $ad - bc$.

diagrama de controle Um gráfico em que são registradas sucessivas observações de um processo para determinar se o processo está dentro dos limites de controle especificados.

diagrama de Gran Um gráfico como o diagrama de $V_b \cdot 10^{-pH}$ contra V_b usado para determinar o ponto final de uma titulação. V_b é o volume de base (titulante) adicionado a um ácido que está sendo titulado. O coeficiente angular da parte linear do gráfico, está relacionado com a constante de dissociação do ácido.

diagrama de Latimer Diagrama que mostra os potenciais de redução conectando uma série de espécies contendo um elemento em estados de oxidação diferentes.

diagrama de Scatchard Um gráfico usado para determinar a constante de equilíbrio para uma reação como $X + P \rightleftharpoons PX$. Ele é um gráfico de $[PX]/[X]$ contra $[PX]$, ou de quaisquer funções proporcionais a essas quantidades. O valor em módulo do coeficiente angular do gráfico é a constante de equilíbrio.

diálise Técnica na qual soluções são colocadas em qualquer um dos lados de uma membrana semipermeável que deixa passar as moléculas pequenas, mas não as moléculas maiores. As moléculas menores presentes nas duas soluções se difundem pela membrana e se equilibram entre os dois lados. As moléculas maiores ficam retidas no seu lado original.

diferença de energia entre bandas Energia de separação entre a banda de valência e a banda de condução em um semicondutor.

diferença de potencial Veja *potencial elétrico*.

difração Ocorre quando a radiação eletromagnética passa através de fendas com um espaçamento comparável ao comprimento de onda da radiação. A interferência das ondas provenientes de fendas adjacentes produz um espectro de radiação, com cada comprimento de onda emergindo em um ângulo diferente.

difusão Transporte líquido de um soluto de uma reação de alta concentração para uma região de baixa concentração causado pelo movimento aleatório das moléculas em um líquido ou gás (ou, muito lentamente, em um sólido).

difusão longitudinal Difusão das moléculas do soluto em paralelo à direção do trajeto pela coluna cromatográfica.

digestão Processo no qual um precipitado é mantido (geralmente a quente) na presença da água-mãe para promover a recristalização da partícula e o seu crescimento. Quanto mais puro, mais facilmente

filtráveis serão os cristais resultantes. Também usada para descrever qualquer tratamento químico no qual uma substância é decomposta para transformar o analito em uma forma mais adequada para análise.

dímero Uma molécula feita de duas unidades idênticas.

dinodo Uma superfície metálica que facilmente emite vários elétrons cada vez que ela é atingida por um elétron acelerado em um tubo fotomultiplicador ou um multiplicador de elétrons.

diodo Um dispositivo semicondutor consistindo em uma junção *pn* através da qual a corrente pode passar em uma única direção. A corrente flui quando o material tipo *n* fica negativo e o material tipo *p* é feito positivo. Tem que ser aplicado um potencial suficiente para superar a energia de ativação movimentando os carreadores antes que circule qualquer corrente. Para diodos de silício, esse potencial é de aproximadamente 0,6 V. Se for aplicado um potencial chamado de *tensão de ruptura*, suficientemente grande na direção inversa, a corrente irá fluir pelo diodo no sentido errado.

dispersão Medida da capacidade de um monocromador em separar comprimentos de onda diferindo por $\Delta\lambda$ através do ângulo $\Delta\phi$. Quanto maior a dispersão, maior o ângulo de separação de dois comprimentos de onda muito próximos. Para um prisma, a dispersão se refere à velocidade de variação do índice de refração com o comprimento de onda, $dn/d\lambda$.

dispositivo de carga acoplada Um detector extremamente sensível no qual a luz cria elétrons e buracos em um material semicondutor. Os elétrons são atraídos para regiões próximas a eletrodos positivos, onde os elétrons são “armazenados” até que estejam prontos para serem contados. O número de elétrons em cada pixel (sigla inglesa que define o menor elemento que guarda informação de imagem) é proporcional ao número de fótons que colidem no pixel.

dissecante Agente secante.

dissociação ativada por colisão Fragmentação de um íon em um espectrômetro de massa por colisões de alta energia com as moléculas de gás. Nas interfaces de ionização química à pressão atmosférica ou electrospray, a dissociação ativada por colisão na entrada para o filtro de massa pode ser promovida variando-se o potencial do cone seletor. Na espectrometria de massa tandem, a dissociação ocorre em uma célula de colisão entre os dois separadores de massa. Também chamada de *dissociação induzida por colisão*.

dissociação por transferência de elétron Quebra de uma ligação química pela transferência exotérmica de um elétron de uma espécie para outra. Este processo é usado no sequenciamento espectral da massa de polipeptídeos porque ele quebra as ligações peptídicas sem quebrar outras ligações na molécula.

distribuição de Boltzmann É a população relativa de dois estados em equilíbrio térmico:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2-E_1)/kT}$$

onde N_i é a população do estado i , g_i é a degenerescência do estado i , E_i é a energia do estado i , k é a constante de Boltzmann e T a temperatura em kelvin. A *degenerescência* refere-se ao número de estados com a mesma energia.

distribuição de Planck Equação dando a distribuição espectral da radiação do corpo negro:

$$M_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda da luz, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em kelvin. M_λ é a potência (watts) por metro quadrado de superfície por metro de comprimento de onda radiante a partir da superfície. A integral $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_\lambda d\lambda$ dá a potência emitida por unidade de área no intervalo de comprimento de onda de λ_1 a λ_2 .

distribuição gaussiana Distribuição teórica de medidas em forma de sino quando todos os erros são aleatórios. O centro da curva é a média (μ), e a largura é caracterizada pelo desvio-padrão (σ). Uma distribuição gaussiana *normalizada*, também chamada de *curva normal de erro*, tem uma área igual a um e é dada por

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

divisor de feixe Placa parcialmente refletora e parcialmente transparente, que reflete uma parte da luz e transmite a outra parte.

doador de prótons Um ácido de Brønsted-Lowry: uma molécula que pode fornecer H^+ para outra molécula.

dopante Quando pequenas quantidades da substância B são adicionadas à substância A, chamamos B de dopante e dizemos que A é dopada por B. A dopagem é feita para alterar as propriedades de A.

dupla camada Veja *dupla camada elétrica*.

dupla camada elétrica Região abrangendo a superfície carregada de um eletrodo, ou de uma partícula, mais a região de carga oposta na solução adjacente à superfície. O mesmo que *dupla camada*.

dureza Concentração total de íons alcalino-terrosos em água natural, expressa em mg de $CaCO_3$ por litro de água como se todos os íons alcalino-terrosos presentes fossem $CaCO_3$. Veja também *dureza permanente* e *dureza temporária*.

dureza permanente Componente da dureza da água não devido aos bicarbonatos de metais alcalino-terrosos dissolvidos. Esta dureza permanece na água após a ebulição. Veja *dureza*.

dureza temporária Componente da dureza da água devido aos bicarbonatos de alcalino-terrosos dissolvidos. É temporária porque a fervura provoca a precipitação dos carbonatos.

E° Potencial-padrão de redução efetivo em pH 7 (ou em outras condições especificadas).

E° Potencial-padrão de redução.

E.C.S. Veja *eletrodo de calomelano saturado*.

EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$, o reagente mais usado nas titulações complexométricas. Ele forma complexos 1:1 com praticamente todos os cátions com carga igual a 2 ou mais.

efeito de filtro interno Veja *autoabsorção*.

efeito de matriz Uma mudança no sinal analítico causada por qualquer outra coisa presente na amostra que não seja o analito.

efeito do íon comum Ocorre quando um sal é dissolvido em uma solução que já contém um dos íons do sal. O sal é menos solúvel do que seria em uma solução sem aquele íon. É uma aplicação do princípio de Le Châtelier.

efeito doppler Uma molécula se movendo na direção de uma fonte de radiação experimenta uma frequência maior do que uma outra molécula que está se movendo para longe da fonte.

efeito memória Interferência em uma análise causada por substâncias retidas no instrumento ou aparato devido a uma análise anterior.

efeito nivelador O ácido mais forte que pode existir em solução é a forma protonada do solvente. Qualquer ácido mais forte do que isso irá doar seu próton ao solvente e será nivelado à força ácida do solvente protonado. Da mesma forma, a base mais forte que pode existir em um solvente é a forma desprotonada do solvente.

efeito piezoelétrico Nesse efeito há o desenvolvimento de carga elétrica na superfície de certos cristais quando eles são submetidos a pressão. Ao contrário, a aplicação de um campo elétrico pode causar a deformação do cristal.

efeito piroelétrico Variação com a temperatura da polarização elétrica de um material ferroelétrico.

efeito quelato Observação de que um simples ligante multidentado forma complexos metálicos que são mais estáveis do que aqueles formados por vários ligantes individuais com os mesmos átomos ligantes.

efeito Zeeman Deslocamento dos níveis de energia dos átomos em um campo magnético.

efervescência Liberação rápida de gás com borbulhamento e sibilção.

eflorescência A propriedade pela qual a superfície externa ou a massa inteira de uma substância vira pó devido a perda da água de cristalização.

efluente Veja *eluato*.

einstein Corresponde a um mol de fótons. O símbolo desta unidade é o mesmo que seu nome, einstein.

electrospray Método para interfaciar a cromatografia líquida e a espectrometria de massa. Um alto potencial aplicado ao líquido na saída da coluna cria gotículas carregadas em um aerossol fino. Os íons gasosos são oriundos dos íons que já estavam na fase móvel da coluna. É comum observar bases protonadas (BH^+), ácidos ionizados (A^-) e complexos formados entre o analito, M (que pode ser neutro ou carregado), e os íons estáveis como o NH_4^+ , Na^+ , HCO_2^- ou $CH_3CO_2^-$, que já estavam na solução.

eletrocromatografia capilar Versão da cromatografia líquida de alta eficiência, na qual a fase móvel é impelida pela eletrosmose em vez do gradiente de pressão. Solutos são separados por partição entre as fases móvel e estacionária.

eletrodo Um dispositivo através do qual os elétrons fluem para dentro ou fora de espécies químicas envolvidas em uma reação redox.

eletrodo auxiliar Par transportador de corrente do eletrodo de trabalho em uma eletrólise. Também chamado *contraeletrodo*.

eletrodo combinado Consiste em um eletrodo de vidro com um eletrodo de referência concêntrico construídos em um único dispositivo.

eletrodo composto Um eletrodo íon-seletivo consistindo em um eletrodo convencional envolvido por uma barreira seletivamente permeável ao analito de interesse. Alternativamente, a região da barreira pode converter o analito externo em uma espécie diferente, para a qual o eletrodo interno é sensível.

eletrodo de calomelano Eletrodo de referência comum baseado na meia-reação $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$. Veja também *E.C.S.*

eletrodo de calomelano saturado, E.C.S. Um eletrodo de calomelano saturado com KCl. A meia-reação do eletrodo é $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$.

eletrodo de carbono vítreo Eletrodo inerte de carbono, impermeável a gás, e que funciona extremamente bem como um anodo. Acredita-se que a estrutura isotrópica (a mesma em todas as direções) consiste em tiras enroscadas de folhas de grafite, com algumas ligações cruzadas.

eletrodo de Clark Mede por amperometria a concentração de oxigênio dissolvido.

eletrodo de disco rotatório Um eletrodo com uma face lisa em contato com a solução que gira em função de um motor. A rápida convecção criada pela rotação leva analito novo para a superfície do eletrodo. Um eletrodo de Pt é especialmente adequado para o estudo de processos anódicos, em que um eletrodo de mercúrio seria facilmente oxidado.

eletrodo de gota pendente Eletrodo com uma gota estacionária de Hg que é usado na análise por redissolução.

eletrodo de junção dupla Um eletrodo com compartimentos interno e externo projetado para minimizar o contato entre a solução de analito e o conteúdo do compartimento interno. O compartimento externo serve como uma ponte salina com íon que são quimicamente compatíveis com o analito.

eletrodo de mercúrio gotejante Tipo de eletrodo que está sempre liberando gotas novas de mercúrio para a célula de polarografia.

eletrodo de prata-cloreto de prata Um eletrodo de referência comum contendo um fio de prata revestido com AgCl em pasta e mergulhado em solução saturada com AgCl e (geralmente) KCl. A meia-reação é $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$.

eletrodo de referência Tipo de eletrodo que mantém um potencial constante em relação ao qual o potencial de uma outra meia-pilha (meia-célula) pode ser medido.

eletrodo de trabalho Eletrodo em que ocorre a reação de interesse.

eletrodo de vidro Tipo de eletrodo que tem uma fina membrana de vidro através da qual se desenvolve uma diferença de potencial dependente do pH. A diferença de potencial (e, portanto, o pH) é medida por um par de eletrodos de referência em cada lado da membrana.

eletrodo indicador O eletrodo que desenvolve um potencial cujo módulo depende da atividade de uma ou de mais espécies em contato com o eletrodo.

eletrodo íon-seletivo Tipo de eletrodo cujo potencial é dependente seletivamente da concentração de um íon em particular na solução.

eletrodo íon-seletivo de estado sólido Um eletrodo íon-seletivo que tem uma membrana sólida feita de um cristal de um sal inorgânico. O equilíbrio de troca iônica entre a solução e a superfície do cristal é responsável pelo potencial do eletrodo.

eletrodo íon-seletivo líquido Tipo de eletrodo que tem uma membrana hidrofóbica separando um eletrodo de referência interno da solução do analito. A membrana é saturada com um trocador iônico líquido dissolvido em um solvente apolar. O equilíbrio de troca iônica do analito entre o trocador iônico líquido e a solução aquosa faz com que surja o potencial do eletrodo.

eletrodo não polarizável Tipo de eletrodo cujo potencial permanece quase constante, mesmo quando a corrente flui; por exemplo, eletrodo saturado de calomelano.

eletrodo normal de hidrogênio, E.N.H. Veja *eletrodo-padrão de hidrogênio*.

eletrodo-padrão de hidrogênio, E.P.H. Eletrodo que contém $H_2(g)$ borbulhando sobre uma superfície catalítica de Pt imersa em H^+ aquoso. As atividades do H_2 e do H^+ são ambas unitárias no eletrodo-padrão hipotético. A reação da pilha é $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g)$. Também chamado *eletrodo normal de hidrogênio, (E.N.H.)*.

eletrodo polarizável Tipo de eletrodo cujo potencial pode mudar facilmente quando uma corrente pequena flui. Exemplos são os fios de Pt ou de Ag usados como eletrodos indicadores.

eletroendosmose Veja *eletrosmose*.

eletroferograma Gráfico da resposta do detector contra o tempo para a eletroforese.

eletroforese Migração de íons em solução em um campo elétrico. Os cátions se movem na direção do catodo e os ânions se movem na direção do anodo. Íons podem ser separados um do outro pelas suas diferentes velocidades de migração em um campo elétrico forte.

eletroforese capilar Separação de uma mistura em seus componentes usando um campo elétrico forte imposto entre as duas extremidades de um tubo capilar preenchido com solução eletrolítica. Diferente da cromatografia, não existe nenhuma fase estacionária na eletroforese. Os solutos são separados por diferenças na mobilidade.

eletroforese capilar de zona Forma de eletroforese capilar em que solutos iônicos são separados devido às diferenças em suas mobilidades eletroforéticas.

eletroforese capilar em gel Uma forma de eletroforese capilar em que o tubo é preenchido com um gel polimérico que serve como peneira para as macromoléculas. As moléculas maiores migram mais lentamente através do gel.

eletrólise Processo no qual a passagem de corrente elétrica faz ocorrer uma reação química.

eletrólise a corrente constante Eletrólise na qual uma corrente constante flui entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo. Como os reagentes são consumidos, sempre é necessário um aumento do potencial para manter a corrente fluindo, de modo que esta é a forma menos seletiva de eletrólise.

eletrólise a potencial constante Eletrólise na qual é mantido um potencial constante entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo. É menos seletiva do que a eletrólise de potencial controlado, pois o potencial do eletrodo de trabalho se torna mais extremo do que o potencial ôhmico e a mudança na sobretensão.

eletrólise a potencial controlado Técnica para a redução (ou oxidação) seletiva, na qual a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência permanece constante.

eletrólito Substância que produz íons quando dissolvida.

eletrólito forte Eletrólito que está quase totalmente dissociado em íons quando em solução.

eletrólito fraco Eletrólito que está apenas parcialmente dissociado em íons quando em solução.

eletrólito suporte Um sal não reativo adicionado em altas concentrações às soluções usadas em medidas voltamétricas (como a polarografia). O eletrólito suporte transporta a maior parte da corrente de migração iônica e, portanto, diminui a migração coulombiana (o deslocamento de íons na presença de campo elétrico) das espécies

eletroativas para um nível desprezível. O eletrólito também diminui a resistência da solução.

elétron de condução Elétron livre para se mover dentro de um sólido e transportar corrente elétrica. Em um semicondutor, as energias dos elétrons de condução estão acima das energias dos elétrons de valência, que estão localizados nas ligações químicas. A energia que separa as bandas de valência e de condução é chamada a diferença de energia entre as bandas (em inglês *band gap*).

eletroquímica Utilização de medidas elétricas em um sistema químico com objetivos analíticos. Também se refere ao uso da eletricidade para direcionar uma reação química ou o uso de uma reação química para produzir eletricidade.

eletrosmose Fluxo macroscópico de fluido em um tubo capilar induzido por um campo elétrico. Os íons móveis na parte difusa da dupla camada na parede do capilar servem como uma “bomba”. Também é chamada de *eletroendosmose*.

eluato O que sai de uma coluna cromatográfica.

eluente O solvente aplicado no início de uma coluna cromatográfica.

eluição Processo de passagem de um líquido ou gás através de uma coluna de cromatografia.

eluição isocrática cromatografia que usa um único solvente para a fase móvel.

eluição por gradiente Cromatografia em que a composição da fase móvel é progressivamente mudada para aumentar a força eluente do solvente.

emissão estimulada Emissão de um fóton induzido pela passagem de outro fóton de mesmo comprimento de onda.

emissividade Quociente da divisão da emissão radiante a partir de um objeto verdadeiro pela emissão radiante de um corpo negro na mesma temperatura.

empilhamento Em eletroforese é o processo de concentração de íons em uma banda estreita na interface de eletrólitos de baixa e de alta condutividade. O empilhamento ocorre porque o campo elétrico no eletrólito de baixa condutividade é mais forte do que o campo no eletrólito de alta condutividade. Íons da região de baixa condutividade migram rapidamente até que eles alcançam a interface onde o campo elétrico é muito menor.

empuxo Força exercida para cima sobre um objeto em um líquido ou em um fluido gasoso. Um objeto pesado no ar parece mais leve, ter uma massa menor do que a massa verdadeira. A diferença é igual a massa de ar que o objeto desloca.

emulsão Uma dispersão estável de líquidos imiscíveis, que pode ser obtida através de uma agitação vigorosa. Leite homogeneizado é uma emulsão de nata em uma fase aquosa. Emulsões geralmente necessitam de um agente emulsificante (um surfactante) para serem estáveis. O agente emulsificante estabiliza a interface entre as duas fases através da sua afinidade por ambas as fases.

emulsão de nujol Uma dispersão fina de um sólido em um óleo.

enantiômeros Isômeros especulares que não podem ser sobrepostos um ao outro. Também chamados *isômeros ópticos*.

energia O produto força \times distância.

energia de ativação, E_a Energia necessária para um processo superar a barreira que impede que o processo ocorra.

energia livre Veja *energia livre de Gibbs*.

energia livre de Gibbs, G A variação na energia livre de Gibbs (ΔG) para qualquer processo a temperatura constante está relacionada à variação de entalpia (ΔH) e de entropia (ΔS) pela equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde T é a temperatura em kelvin. Um processo é espontâneo (termodinamicamente favorável) se ΔG for negativo.

entalpia de hidratação O calor liberado quando uma espécie gasosa é transferida para a água.

entropia Uma medida da “desordem” de uma substância.

enzima Proteína que catalisa uma reação química.

equação de Debye-Hückel Dá o coeficiente de atividade (γ) em função da força iônica (μ). A *equação de Debye-Hückel estendida*, aplicável a forças iônicas até cerca de 0,1 M, é $\log \gamma = [-0,51z^2\sqrt{\mu}]/[1 +$

($\alpha\sqrt{\mu/305}$), onde z é a carga iônica e α é o raio hidratado efetivo em picômetros.

equação de Debye-Hückel estendida Veja *equação de Debye-Hückel*.

equação de Henderson-Hasselbalch Uma forma logarítmica rearranjada da equação de equilíbrio de dissociação de um ácido:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

equação de Nernst Relaciona o potencial de uma pilha (E) com as atividades dos reagentes e produtos:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

onde R é a constante dos gases, T é a temperatura em kelvin, F é a constante de Faraday, Q é o quociente da reação e n é o número de elétrons transferidos na reação balanceada. E° é o potencial da pilha quando todas as atividades são unitárias.

equação de Stokes O coeficiente de atrito para uma molécula migrando através de uma solução é $6\pi\eta r$, onde η é a viscosidade do fluido e r é o raio hidrodinâmico (equivalente ao raio esférico) da molécula.

equação de van Deemter Descreve a dependência da altura do prato cromatográfico (H) com a vazão linear (u_x): $H = A + B/u_x + Cu_x$. A constante A depende dos processos de alargamento de banda, como os múltiplos caminhos de fluxo, que são independentes da vazão. B depende da velocidade de difusão do soluto na fase móvel. C depende da velocidade de transferência de massa entre as fases estacionária e móvel.

equilíbrio O estado em que as velocidades direta e inversa de todas as reações são iguais, de modo que as concentrações de todas as espécies permanecem constantes.

equilíbrio de Donnan Íons com a mesma carga que os íons fixados em uma resina de troca iônica são repelidos pela resina. Assim, os ânions não penetram imediatamente na resina trocadora de cátions, e os cátions são repelidos pela resina trocadora de ânions.

equilíbrio de troca iônica Equilíbrio envolvendo a substituição de um cátion por um cátion diferente ou a substituição de um ânion por um ânion diferente. Geralmente os íons nessas reações estão ligados por forças eletrostáticas.

equilíbrios acoplados Reações químicas reversíveis que têm uma espécie em comum. Por exemplo, o produto de uma reação poderia ser um reagente em outra reação.

equivalente Para uma reação redox, é a quantidade de reagente que pode doar ou receber um mol de elétrons. Para uma reação ácido-base, é a quantidade de reagente que pode doar ou receber um mol de prótons.

erro ácido Erro sistemático que ocorre em soluções fortemente ácidas, onde os eletrodos de vidro tendem a indicar um valor de pH que é muito alto.

erro alcalino Veja *erro do sódio*.

erro aleatório Um tipo de erro que pode ser positivo ou negativo e não pode ser eliminado. Ele decorre das limitações de uma medida física. Também chamado *erro indeterminado*.

erro de titulação A diferença entre o ponto final observado e o ponto de equivalência verdadeiro em uma titulação.

erro definido Veja *erro sistemático*.

erro do indicador A diferença entre o ponto final de uma titulação dado pelo indicador e o ponto de equivalência verdadeiro.

erro do sódio Ocorre quando um eletrodo de vidro é colocado em uma solução fortemente alcalina contendo muito pouco H^+ e uma concentração alta de Na^+ . O eletrodo começa a responder ao Na^+ como se ele fosse H^+ , de modo que a leitura do pH é menor do que o pH verdadeiro. Também chamado *erro alcalino*.

erro indeterminado Veja *erro aleatório*.

erro sistemático Um tipo de erro devido a fatores instrumentais ou de procedimento que fazem com que uma medida seja sistematicamente muito grande ou muito pequena. O erro pode, em princípio, ser descoberto e corrigido. Também chamado de *erro determinado*.

espalhamento Raleigh Espalhamento de radiação em todas as direções por moléculas ou partículas que são muito menores do que o comprimento de onda da radiação. O comprimento de onda da radiação espalhada é o mesmo que da radiação incidente. A intensidade da radiação espalhada aumenta com $1/\lambda^4$, onde λ é o comprimento de onda.

espalhamento Raman Espalhamento de radiação em que o comprimento de onda da radiação espalhada varia a partir do comprimento de onda da radiação incidente por uma energia correspondente a energia vibracional da molécula responsável pelo espalhamento. No espalhamento Raman Stokes, a molécula ganha energia vibracional e a radiação espalhada tem menos energia do que a radiação incidente. No espalhamento Raman anti-Stokes, uma molécula excitada perde energia vibracional e a radiação espalhada tem mais energia do que a radiação incidente.

especiação Descreve a distribuição de um elemento ou um composto entre as suas diferentes formas químicas.

espécie Os químicos se referem a qualquer elemento, composto ou íon de interesse como uma *espécie*.

espécie eletroativa Qualquer espécie que pode ser oxidada ou reduzida em um eletrodo.

especificações Na certificação de qualidade são as orientações escritas descrevendo a qualidade que os resultados analíticos precisam ter e que precauções são necessárias em um método analítico.

especificidade A capacidade de uma análise distinguir o analito de interesse do resto que está presente na amostra. Também chamada *seletividade*.

espectro de absorção Um gráfico de absorbância ou transmitância da luz contra comprimento de onda, frequência ou número de onda.

espectro de emissão Gráfico da intensidade de luminescência contra o comprimento de onda (ou frequência ou número de onda) de luminescência, usando um comprimento de onda de excitação fixo.

espectro de excitação Gráfico da luminescência (medida em um comprimento de onda fixo) contra a frequência ou comprimento de onda de excitação. Isso corresponde aproximadamente a um espectro de absorção, pois a luminescência geralmente é proporcional à absorbância.

espectro de massa Na espectrometria de massa, é um gráfico que mostra a abundância relativa de cada íon em função de sua razão massa/carga.

espectro eletromagnético A faixa inteira da radiação eletromagnética, incluindo luz visível, ondas de rádio, raios X etc.

espectrofotometria Em um sentido amplo, qualquer método que utiliza a luz para medir concentrações químicas.

espectrofotômetro Um dispositivo usado para medir a absorção de luz. Inclui uma fonte de luz, um seletor de comprimento de onda (monocromador) e um dispositivo elétrico de detecção da luz.

espectrometria de massa Uma técnica na qual moléculas gasosas são ionizadas, aceleradas por um campo elétrico e, então, separadas de acordo com suas massas.

espectrometria de massa de razão isotópica Uma técnica de espectrometria de massa desenvolvida para fornecer medidas acuradas da razão entre íons diferentes de um elemento selecionado. O instrumento tem um detector dedicado para cada isótopo.

espectrometria de massa/espectrometria de massa, MS/MS Veja *monitoramento seletivo de reações*.

espectrometria de massa tandem Veja *monitoramento seletivo de reação*.

espectrômetro de massa Um instrumento que converte moléculas gasosas em íons, acelera-os em um campo elétrico, separa-os de acordo com as suas razões massa/carga e então detecta a quantidade de cada espécie.

espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo Veja *espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo tridimensional* e *espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo linear*.

espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo linear Um instrumento que separa íons gasosos capturando-os em trajetórias estáveis dentro de um quadrupolo linear através do uso de

campos de radiofrequência. Íons podem ser expelidos da armadilha de forma a aumentar m/z para a espectrometria de massa.

espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo

tridimensional Um instrumento que separa íons gasosos capturando-os em trajetórias tridimensionais estáveis dentro de uma câmara metálica na qual aplica-se um campo elétrico de radiofrequência. A aplicação de um campo elétrico oscilante entre as extremidades da câmara desestabiliza as trajetórias dos íons com uma determinada razão massa/carga, expelindo-os da cavidade para dentro do detector.

espectrômetro de massa de dupla focalização Um espectrômetro que usa setores elétrico e magnético em série para obter alta resolução.

espectrômetro de massa de setor magnético Um dispositivo que separa íons em fase gasosa que possuem a mesma energia cinética. Essa separação é feita pela passagem destes íons por um campo magnético que é perpendicular às suas velocidades. As trajetórias dos íons com uma certa razão massa/carga estão suficientemente encurvadas para alcançarem o detector. Os outros íons são muito defletidos ou pouco defletidos.

espectrômetro de massa de tempo de voo Íons com massas diferentes acelerados pelo mesmo campo elétrico têm velocidades diferentes: os íons mais leves se movem mais rápido do que os íons mais pesados. O espectrômetro de tempo de voo determina a razão massa/carga medindo o tempo que cada grupo de íons requer para percorrer uma distância fixa até o detector.

espectrômetro de massa orbitrap Um dispositivo que captura íons em órbitas estáveis em torno de um eletrodo central. Os íons oscilam de uma extremidade da armadilha até a outra extremidade, induzindo correntes nos eletrodos externos. A análise de Fourier dessas correntes fornece o valor de m/z dos íons oscilando.

espectrômetro de massa quadrupolar de transmissão Um espectrômetro de massa que separa os íons pela passagem destes entre quatro cilindros metálicos onde são aplicadas diretamente corrente elétrica e campos elétricos oscilantes. Os íons ressonantes, com a razão carga/massa certa, passam através da câmara para o detector, enquanto os íons não ressonantes são defletidos dentro dos cilindros e são perdidos.

espectrômetro de mobilidade iônica Um instrumento que mede o tempo de deslocamento de íons gasosos que migram em um campo elétrico contra um fluxo de gás. O “espectro” da corrente do detector contra o tempo de deslocamento é realmente um eletroferograma de um gás.

espectroscopia de absorção atômica Técnica na qual a absorção de luz pelos átomos gasosos livres presentes em um plasma, uma chama ou um forno é usada para medir a concentração de átomos.

espectroscopia de emissão atômica Técnica na qual a emissão de luz pelos átomos termicamente excitados em uma chama ou forno é usada para medir a concentração de átomos.

espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser Medida semiquantitativa de elementos em uma superfície através da vaporização de um pequeno pedaço com um curto pulso de laser e a medida da emissão atômica a partir do plasma acima da superfície.

espectroscopia de emissão por descarga elétrica Uma técnica em que a atomização e a excitação são estimuladas por um arco elétrico, uma centelha ou radiação de micro-ondas.

espectroscopia de fluorescência atômica Técnica na qual as transições eletrônicas dos átomos em uma chama, forno ou plasma são excitadas pela luz, e é observada a fluorescência em um ângulo reto ao feixe incidente.

estabilizador de pH Um dispositivo que mantém um pH constante em uma solução através da injeção contínua (ou por geração eletroquímica) de ácido ou de base para contrabalançar a mudança de pH.

estado de oxidação Sistema de contabilidade usado para indicar quantos elétrons são ganhos ou perdidos por um átomo neutro quando ele forma um composto. Veja também *número de oxidação*.

estado excitado Qualquer estado de um átomo ou de uma molécula tendo mais do que a energia mínima possível.

estado fundamental Estado de um átomo ou molécula com a energia mínima possível.

estado-padrão O estado-padrão de um soluto é 1 M e o estado-padrão de um gás é 1 bar. Sólidos e líquidos puros são considerados como estando em seus estados-padrão. Quando escrevemos as constantes de equilíbrio, as concentrações adimensionais são expressas como uma razão entre a concentração de cada espécie e a respectiva concentração no estado-padrão.

estado simpleto Estado em que todos os spins eletrônicos estão emparelhados.

estado tripleto Um estado eletrônico em que existem dois elétrons desemparelhados.

estequiometria Cálculo das quantidades de substâncias envolvidas em uma reação química.

esterorradiano, er Unidade de ângulo sólido no SI. Existem 4π esterorradianos em uma esfera completa.

estrias Raias em uma mistura líquida observadas antes que as duas fases tenham se misturado inteiramente. As raias surgem a partir de regiões que refratam a luz diferentemente.

exatidão Uma medida da proximidade entre um valor medido e o valor “verdadeiro”.

exitância, M Potência radiante por unidade de área da superfície de um objeto.

extensão Veja *faixa*.

extinção O processo em que a emissão a partir de uma molécula excitada é diminuída pela transferência para outra molécula chamada *extintor*.

extração Processo em que um soluto é transferido de uma fase para outra. O analito é removido algumas vezes de uma amostra pela extração com um solvente que dissolve o analito.

extração em fase sólida Procedimento de pré-concentração em que uma solução passa por uma pequena coluna da fase estacionária cromatográfica, como C_{18} sobre sílica. Os solutos nos níveis de traços, adsorvidos na coluna, podem ser eluídos com um pequeno volume de solvente com uma alta força eluente.

extração líquido-líquido Extração de um soluto de uma fase líquida para outra fase líquida.

extração líquido-líquido suportada por sólido Uma forma de extração líquido-líquido na qual o líquido a ser extraído é aplicado a um sólido poroso que retém o líquido. O segundo líquido é então passado através do sólido poroso para extrair o soluto do primeiro líquido.

extração por fluido supercrítico Extração de compostos (geralmente a partir de sólidos) com um solvente que é um fluido supercrítico.

extração por solvente Um método em que uma espécie química é transferida de uma fase líquida para outra. É usada para separar componentes de uma mistura.

extração por sorção sob agitação Método de preparação da amostra semelhante a microextração em fase sólida, exceto que um sorbente recobre a parte externa de uma barra de agitação magnética. O volume de recobrimento é maior do que o volume da fibra na microextração em fase sólida, de modo que ele é cerca de 100 vezes mais sensível para a análise de traços. O analito é removido do recobrimento por dessorção térmica e analisados por cromatografia.

extrapolação Estimativa de um valor que fica além da faixa de dados medidos.

faixa A diferença entre o maior valor e o menor valor em um conjunto de dados. A faixa, em relação a um método analítico, também é o intervalo de concentração em que a linearidade, a acurácia e a precisão são aceitáveis. Também chamada de *extensão*.

faixa de transição Para um indicador ácido-base, é a faixa de pH na qual ocorre a mudança de coloração. Para um indicador redox, é a faixa de potencial na qual ocorre a mudança de coloração.

faixa dinâmica Faixa de concentração do analito acima da qual uma mudança na concentração provoca uma mudança na resposta do detector.

faixa linear Faixa de concentração na qual a mudança na resposta do detector é proporcional à variação na concentração do analito.

falso negativo Uma conclusão de que a concentração de analito está abaixo de um certo limite quando, na realidade, a concentração está acima do limite.

falso positivo Uma conclusão de que a concentração de analito excede um certo limite quando, na realidade, a concentração está abaixo do limite.

farad, F Unidade de capacitância elétrica. Um farad de capacitância armazenará um coulomb de carga em uma diferença de potencial de um volt.

fase estacionária Em cromatografia, a fase que não se move através da coluna.

fase estacionária ligada quimicamente Na cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), uma fase estacionária líquida ligada covalentemente ao suporte sólido.

fase móvel Na cromatografia, a fase que se movimenta através da coluna.

fator de capacidade Veja *fator de retenção*.

fator de diluição O fator (volume inicial do reagente)/(volume total da solução) usado para multiplicar a concentração inicial do reagente de modo a determinar a concentração diluída.

fator de resposta, F A resposta relativa de um detector ao analito (X) e ao padrão interno (S): $(\text{signal de X})/[\text{X}] = F(\text{signal de S})/[\text{S}]$. Uma vez que tenhamos medido *F* com uma mistura-padrão, pode usá-lo para determinar [X] em uma amostra desconhecida se soubermos [S] e o quociente $(\text{signal de X})/(\text{signal de S})$.

fator de retenção, k Na cromatografia, o tempo de retenção ajustado para um pico dividido pelo tempo que a fase móvel leva para percorrer a coluna. O fator de retenção também é igual à razão entre o tempo gasto pelo soluto na fase estacionária e o tempo gasto na fase móvel. Também chamado de *fator de capacidade*, *razão de capacidade* e *razão de partição*.

fator de separação Veja *retenção relativa*.

fibra óptica Fibra que transporta luz por reflexão interna total, pois a sua parte central transparente tem um índice de refração maior do que o do revestimento vizinho.

filtrado Líquido que passa através do filtro.

filtro de banda Filtro que permite a passagem de uma faixa de comprimentos de onda, enquanto absorve ou reflete outros comprimentos de onda.

filtro de interferência Um filtro que transmite uma determinada banda de comprimentos de onda e reflete outras. A luz transmitida interfere construtivamente dentro do filtro, enquanto a luz que é refletida interfere destrutivamente.

fluido supercrítico Um fluido cuja temperatura está acima da sua temperatura crítica e cuja pressão está acima da sua pressão crítica. Ele tem ambas as propriedades de um líquido e de um gás.

fluorescência Processo em que uma molécula emite um fóton 10^{-8} a 10^{-4} s após absorver um fóton. Ela resulta de uma transição entre os estados de mesma multiplicidade de spin (isto é, *simpleto* → *simpleto*).

fluxo Em fenômenos de transporte, o fluxo é a quantidade de qualquer coisa que você queira cruzando uma área unitária em uma unidade de tempo. Por exemplo, o fluxo das moléculas se difundindo pode ser $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. O calor do fluxo é $\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

fluxo eletrosmótico Fluxo uniforme de fluido em tubo capilar sob a influência de um campo elétrico. Quanto maior a carga na parede do capilar, maior o número de contraíons na dupla camada e mais forte o fluxo eletrosmótico.

fluxo hidrodinâmico Movimento de fluido através de um tubo, provocado por uma diferença de pressão. O fluxo hidrodinâmico geralmente é laminar, ou seja, existe um perfil parabólico dos vetores de velocidade, com a maior velocidade no centro do escoamento e velocidade zero nas paredes.

fluxo laminar Movimento de um fluido através de um tubo com um perfil de velocidade parabólico. O movimento é mais rápido no centro e zero nas paredes.

focalização criogênica Na cromatografia a gás, aprisionamento a frio de solutos abaixo da temperatura ambiente no início de uma coluna. Um *criogênio* é um fluido frio, tal como o nitrogênio líquido, usado para resfriamento.

focalização isoelétrica Uma técnica na qual uma amostra contendo moléculas polipróticas é submetida a um forte campo elétrico em meio a um gradiente de pH. Cada espécie migra até alcançar a região de seu

pH isoelétrico. Nessa região, a molécula não tem nenhuma carga líquida, cessa a migração e permanece focalizada em uma banda estreita.

força O produto massa \times aceleração.

força do eluente, e° Uma medida da capacidade de um solvente em eluir solutos de uma coluna na cromatografia. A força do eluente, também chamada *força do solvente*, é uma medida da energia de adsorção de um solvente na fase estacionária na cromatografia.

força do solvente Veja *força do eluente*.

força iônica, μ Dada por $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$, onde c_i é a concentração do *i*-ésimo íon na solução e z_i é a carga do íon. A soma se estende para todos os íons em solução, incluindo os íons cujos coeficientes de atividade estão sendo calculados.

formalidade, F Veja *concentração formal*.

fórmula de anéis + ligações duplas O número de anéis mais ligações duplas em uma molécula com a fórmula $\text{C}_c\text{H}_h\text{N}_n\text{O}_o$ é $c - h/2 + n/2 + 1$, onde *c* inclui todos os elementos do Grupo 14 (C, Si etc., todos fazendo quatro ligações), *h* inclui H + halogênios (que fazem uma ligação), e *n* é o número de átomos do Grupo 15 (N, P, As, S, Bi, que fazem três ligações). Os elementos de Grupo 16 (que fazem duas ligações) não afetam o resultado.

forno de grafite Barra de grafite oca que pode ser aquecida eletricamente até cerca de 2.500 K para decompor e atomizar uma amostra para a espectroscopia atômica.

fortificação O mesmo que uma *contaminação intencional* – uma adição deliberada do analito a uma amostra.

fosfolipídio Molécula com uma cabeça polar contendo um grupo fosfato e uma longa cauda de hidrocarboneto (lipídio).

fosforescência Emissão de luz durante uma transição entre estados com multiplicidades de spin diferentes (exemplo, *triplete* → *simpleto*). A fosforescência é mais lenta do que a fluorescência, com a emissão ocorrendo $\sim 10^{-4}$ a 10^2 s após a absorção de um fóton.

fotômetro de chama Um dispositivo que usa a emissão atômica de chama e um fotômetro de filtro para quantificar Li, Na, K e Ca em amostras líquidas.

fóton “Partícula” de luz com energia $h\nu$, onde *h* é a constante de Planck e ν é a frequência da luz.

fotoquímica Reação química iniciada pela absorção de um fóton.

fototubo Um tubo a vácuo com um catodo fotoemissor. A corrente elétrica fluindo entre o catodo e o anodo é proporcional a intensidade da luz atingindo o catodo.

fração de associação, α Para a reação de uma base (B) com H_2O , é a fração da base na forma BH^+ .

fração de dissociação, α Para a dissociação de um ácido (HA), é a fração do ácido na forma A^- .

fração molar O número de mols de uma substância em uma mistura dividido pelo número total de mols de todos os componentes presentes na mistura.

frequência, ν Número de ciclos por unidade de tempo para um evento repetitivo.

fugacidade A atividade de um gás.

função de acidez de Hammett A acidez de um solvente que protona uma base fraca, B, é chamada de função de acidez de Hammett (H_0) e é dada por

$$H_0 = \text{p}K_a (\text{para } \text{BH}^+) + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Para soluções aquosas diluídas, H_0 se aproxima do pH.

função p O negativo do logaritmo (base 10) de uma grandeza: $\text{p}X = -\log X$.

fusão O processo em que uma substância insolúvel é dissolvida em um sal fundido, como Na_2CO_3 , Na_2O_2 ou KOH. Uma vez que a substância tenha sido dissolvida, o fundido é resfriado, dissolvido em solução aquosa e analisado.

gás complementar Gás adicionado ao fluxo de saída da coluna de cromatografia a gás com o propósito de variar a vazão ou a composição do gás para otimizar a detecção do analito.

gás de arraste O gás da fase móvel na cromatografia a gás.

gel Partículas da fase estacionária na cromatografia, como o Sephadex ou a poliacrilamida, que são macias e flexíveis.

global Fonte de radiação infravermelha feita de uma cerâmica como o carbetto de silício aquecido pela passagem de eletricidade.

gráfico da lei de Ohm Na eletroforese capilar, um gráfico de corrente contra potencial aplicado. O gráfico se desvia de uma linha reta quando o aquecimento Joule se torna significativo.

gráfico de Bjerrum Veja *gráfico de diferença*.

gráfico de diferença Um gráfico da fração média de prótons ligados a um ácido contra pH. Para formação de complexo, o gráfico de diferença fornece o número médio de ligantes ligados a um metal contra pL ($= -\log[\text{concentração de ligante}]$). Também é chamado de *gráfico de Bjerrum*.

graus de liberdade Em estatística, é o número de observações independentes no qual um resultado é baseado.

guia de onda Uma camada fina ou uma estrutura oca na qual a radiação eletromagnética é totalmente refletida.

hertz, Hz Unidade de frequência, s^{-1} , também chamada *segundos recíprocos*.

heterogêneo Não inteiramente uniforme.

hidrólise “Reação com a água.” A reação $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$, geralmente é chamada de hidrólise de uma base.

hipótese nula Em estatística, é a suposição que duas quantidades não diferem uma da outra ou que dois métodos não dão resultados diferentes.

homogêneo Possui a mesma composição em toda parte.

IDE Veja *ionização de dessorção por electrospray*.

incerteza absoluta Expressão da margem de incerteza associada com uma medida. O erro absoluto também pode se referir à diferença entre um valor medido e o valor “verdadeiro”.

incerteza relativa É a incerteza de uma quantidade dividida pelo valor da quantidade. Ela é geralmente expressa como uma porcentagem da quantidade medida.

inclusão Impureza que ocupa os sítios na rede em um cristal.

indicador Um composto que tem uma propriedade física (geralmente a cor) que muda abruptamente próximo a ponte de equivalência de uma reação química.

indicador de adsorção Usado para as titulações por precipitação. Ele se liga ao precipitado e muda a cor quando a carga superficial do precipitado muda de sinal no ponto de equivalência.

indicador de íon metálico Um composto cuja cor muda quando ele se liga ao íon metálico.

indicador redox Um composto usado para determinar o ponto final de uma titulação redox devido ao fato de seus diferentes estados de oxidação possuírem cores diferentes. O potencial-padrão do indicador deve ser tal que sua cor muda próximo ao ponto de equivalência da titulação.

índice de Kovats Veja *índice de retenção*.

índice de refração, n A velocidade da luz em qualquer meio é c/n , onde c é a velocidade da luz no vácuo e n é o índice de refração do meio. O índice de refração também mede o ângulo no qual o raio de luz muda de direção quando passa de um meio para o outro. A lei de Snell estabelece que $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$, onde n_i é o índice de refração para cada meio e θ_i é o ângulo do raio em relação à normal entre os dois meios.

índice de retenção, I Na cromatografia a gás, o índice de retenção de Kovats é uma escala logarítmica que relaciona o tempo de retenção de um composto aos dos alcanos lineares. Pentano seria dado um índice 500, o hexano 600, o heptano, 700 etc.

injeção com divisão de fluxo Usada na cromatografia a gás capilar para injetar uma pequena fração da amostra dentro da coluna, enquanto o resto da amostra é descartado.

injeção eletrocinética Na eletroforese capilar, é o uso de um campo elétrico para injetar a amostra para dentro do capilar. Como espécies diferentes têm mobilidades diferentes, a amostra injetada não tem a mesma composição da amostra original.

injeção hidrodinâmica Na eletroforese capilar, é a utilização de uma diferença de pressão entre as duas extremidades do capilar para injetar a amostra para dentro do capilar. A injeção é feita aplicando-se pressão em uma das extremidades, ou aplicando-se sucção em uma das extremidades, ou por sifonação.

injeção na coluna Usada em cromatografia a gás para colocar uma amostra termicamente instável diretamente na coluna sem o aquecimento excessivo na porta de injeção. O soluto é condensado no início da coluna pela temperatura baixa, e então a temperatura é aumentada para se começar a cromatografia.

injeção sem divisão de fluxo Usada na cromatografia a gás capilar para a análise a nível de traço e para análise quantitativa. A amostra inteira, em um solvente de baixo ponto de ebulição, é direcionada para a coluna, onde a amostra é concentrada pelo *aprisionamento do solvente* (condensação do solvente abaixo do seu ponto de ebulição) ou pelo *aprisionamento a frio* (condensação dos solutos bem abaixo dos seus pontos de ebulição). A coluna é então aquecida para iniciar a separação.

intensidade Potência por unidade de área de um feixe de radiação eletromagnética (W/m^2). Também chamada *potência radiante* ou *irradiância*.

intensidade do tampão Veja *capacidade do tampão*.

intercalação Ligação de uma molécula aromática plana entre pares de bases planas no DNA ou RNA ligadas por ligação de hidrogênio.

interconversão de energia Um processo no qual um fóton de energia maior é criado pela combinação de energia de vários fótons com energias menores.

interferência Um fenômeno em que a presença de uma substância muda o sinal na análise de uma outra substância.

interferência de ionização Na espectroscopia atômica, é a diminuição da intensidade do sinal como resultado da ionização de átomos do analito.

interferência espectral Em espectroscopia atômica, é qualquer processo físico que afeta a intensidade da luz no comprimento de onda analítico. Criada por substâncias que absorvem, espalham ou emitem luz com o comprimento de onda analítico.

interferência isobárica Na espectrometria de massa é a superposição de dois picos com aproximadamente a mesma massa. Por exemplo, $^{41}K^+$ e $^{40}ArH^+$ diferem de 0,01 unidades de massa atômica e aparecem como um único pico a menos que a resolução do espectrômetro seja suficientemente grande para separá-los.

interferência química Na espectroscopia atômica, qualquer reação química que diminui a eficiência da atomização.

interferograma Gráfico de intensidade de luz contra o retardo (ou tempo) para a radiação emergente de um *interferômetro*.

interferômetro Dispositivo com um divisor de feixe, espelho fixo e espelho móvel que decompõe a luz incidente em dois feixes que interferem um com o outro. O grau de interferência depende da diferença do comprimento de percurso dos dois feixes.

interpolação Estimativa do valor de uma grandeza que se situa entre dois valores conhecidos.

interpolação linear Forma de interpolação na qual se considera que a variação em uma dada quantidade é linear. Por exemplo, para determinar o valor de b quando $a = 32,4$ na tabela a seguir

a :	32	32,4	33
b :	12,85	x	17,96

podemos estabelecer a proporção

$$\frac{32,4 - 32}{33 - 32} = \frac{x - 12,85}{17,96 - 12,85}$$

que resulta em $x = 14,89$.

interseção Para uma reta cuja equação é $y = mx + b$, o valor de b é a interseção. É o valor de y quando $x = 0$.

interseção-y O valor de y no qual a reta cruza o eixo y .

intervalo de confiança Faixa de valores dentro da qual há uma probabilidade especificada de que irá ocorrer o valor verdadeiro.

inversão de população Uma condição necessária para operação a laser em que a população de um nível excitado de energia é maior do que a de uma de nível de energia menor.

iodimetria O uso de triiodeto (ou iodo) como titulante.

iodometria Uma técnica na qual um oxidante é tratado com I^- para produzir I_3^- , que é então titulado (geralmente com tiosulfato).

íon amônio O íon amônio é o íon NH_4^+ . Um íon amônio é qualquer íon do tipo RNH_3^+ , $R_2NH_2^+$, R_3NH^+ ou R_4N^+ , onde R é um substituinte orgânico.

íon amônio quaternário Um cátion contendo quatro substituintes ligados ao átomo de nitrogênio; por exemplo, o íon tetraetilamônio $(CH_3CH_2)_4N^+$.

íon aquo A espécie $M(H_2O)_n^{m+}$, contendo apenas o cátion M e suas águas ligantes firmemente ligadas.

íon complexo Nome histórico para qualquer íon contendo dois ou mais íons ou moléculas que são, cada um, estáveis por si mesmos: por exemplo, $CuCl_3^-$ contém $Cu^+ + 3Cl^-$.

íon hidrônio, H_3O^+ O que realmente queremos dizer quando escrevemos $H^+(aq)$.

íon molecular, M^+ Na espectrometria de massa, um íon que não ganhou ou perdeu átomos durante a ionização.

íon precursor Na espectrometria de massa tandem (monitoramento seletivo de reação), é o íon selecionado pelo primeiro separador de massa para fragmentação na célula de colisão.

íon produto Na espectrometria de massa tandem (monitoramento seletivo de reação), é o fragmento iônico proveniente da célula de colisão selecionado pelo separador de massa final para passar através do detector.

ionização de dessorção por electrospray, IDE Um solvente é eletronebulizado sobre uma superfície para dissolver o analito da superfície formando microgotas de aerossol, que podem ser analisadas com um espectrômetro de massa.

ionização por dessorção a laser com auxílio de matriz, MALDI Uma técnica relativamente suave para introduzir em fase gasosa, predominantemente, íons de macromoléculas (íons macromoleculares) com uma única carga. Uma mistura sólida íntima do analito mais um grande excesso de uma molécula pequena, absorvedora no ultravioleta, é irradiada por um pulso proveniente de um laser de ultravioleta. A molécula pequena (a matriz) absorve a radiação, torna-se ionizada, evapora, e se expande em um jato supersônico que carrega o analito para a fase gasosa. Os íons da matriz aparentemente transferem carga para o analito.

ionização por impacto de elétrons Interação das moléculas do analito (M) com elétrons de alta energia na fonte de íons de um espectrômetro de massa, produzindo o radical catiônico M^+ e fragmentos derivados de M^+ .

ionização química Método de produção de íons para um espectrômetro de massa sem uma grande fragmentação da molécula do analito, M. Um reagente gasoso como o CH_4 é bombardeado com elétrons para produzir CH_3^+ que transfere o H^+ para M, dando MH^+ .

ionização química à pressão atmosférica Método para interfaciar a cromatografia líquida e a espectrometria de massa. O líquido é nebulizado em um fino aerossol por um fluxo coaxial de gás e aplicação de calor. Os elétrons provenientes de uma descarga elétrica (efeito corona) de alta tensão criam cátions e ânions a partir do analito que está saindo da coluna cromatográfica. A espécie mais comum observada com essa interface é MH^+ , o analito protonado, com pouca fragmentação.

ionóforo Uma molécula com um exterior hidrofóbico e um interior polar, que pode envolver um íon e transportar o íon através de uma fase hidrofóbica (como uma membrana celular).

irradiância Potência por unidade de área de um feixe de radiação eletromagnética (W/m^2). Também chamada *potência radiante* ou *intensidade*.

isômeros ópticos Veja *enantiômeros*.

isoterma Gráfico de C_c (transferência de massa na fase estacionária) contra C_m (transferência de massa na fase móvel) em uma determinada temperatura.

joule, J Unidade de energia do SI. Um joule é consumido quando uma força de 1 N atua sobre uma distância de 1 m. Esta energia é equivalente à energia necessária para erguer 102 g (cerca de $\frac{1}{4}$ de libra) por 1 m ao nível do mar.

kelvin, K Unidade absoluta de temperatura definida de modo que a temperatura da água no seu ponto triplo (onde estão em equilíbrio água, gelo e vapor d'água) é 273,16 K e o zero absoluto de temperatura é 0 K.

lacuna de retenção Na cromatografia a gás, um comprimento vazio de 3 a 10 m de capilar silanizado a frente da coluna de cromatografia. A lacuna de retenção melhora a forma dos picos dos solutos que eluem próximo ao solvente, quando são injetados grandes volumes de solvente ou quando o solvente tem uma polaridade muito diferente da fase estacionária.

lama Uma suspensão de um sólido em um solvente.

lâmpada de catodo oco Lâmpada que emite linhas atômicas estreitas características do elemento do qual é feito o catodo.

lâmpada de deutério Fonte de radiação ultravioleta de banda larga. Uma descarga elétrica (uma centelha) no deutério gasoso faz com que as moléculas de D_2 se dissociem e emitam vários comprimentos de onda de radiação.

lâmpada de tungstênio Lâmpada usual em que a eletricidade passando por um filamento de tungstênio, aquece o fio e produz a emissão de luz visível.

largura a meia-altura, $w_{1/2}$ Largura de um sinal na metade da sua altura máxima. Também chamada *meia-largura*.

largura de banda Geralmente, a faixa de comprimentos de onda ou de frequências de uma banda de absorção ou de emissão, medida em uma altura igual à metade da altura do pico. Também se refere à largura da radiação emergindo da fenda de saída de um monocromador.

laser Fonte de intensa radiação monocromática coerente. A luz é produzida pela emissão estimulada de radiação de um meio em que um estado excitado foi bombeado para uma alta população. Coerência significa que toda a luz que sai do laser possui a mesma fase.

lavagem ácida Procedimento no qual a vidraria é imersa em HCl 3-6 M por mais de 1 h (seguida por uma boa lavagem com água destilada e imersão em água destilada) para remover traços de cátions adsorvidos na superfície do vidro através da sua troca pelo H^+ .

lei da ação das massas Estabelece que para uma reação química $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, a condição de equilíbrio é $K = \mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d / \mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b$, onde \mathcal{A}_i é a atividade da i -ésima espécie. A lei geralmente é usada na forma aproximada, em que as atividades são substituídas pelas concentrações.

lei de Beer Relaciona a absorbância (A) de uma amostra com sua concentração (c), o caminho óptico (b) e a absortividade molar (ϵ): $A = \epsilon bc$. Chamada mais corretamente de *lei de Beer-Lambert-Bouguer*.

lei de Henry A pressão parcial de um gás em equilíbrio com o gás dissolvido em uma solução é proporcional à concentração do gás dissolvido: $P = k[\text{gás dissolvido}]$. A constante k é chamada de *constante da lei de Henry*. Ela é uma função do gás, do líquido e da temperatura.

lei de Ohm Lei que estabelece que a corrente (I) em um circuito é proporcional ao potencial (E) e é inversamente proporcional à resistência (R): $I = E/R$.

lei de Snell Lei que relaciona o ângulo de refração (θ_2) com o ângulo de incidência (θ_1) da luz que passa de um meio com índice de refração n_1 para um meio com índice de refração n_2 : $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$. Os ângulos são medidos em relação à normal à superfície entre os dois meios.

leis de Faraday Estas duas leis estabelecem que a extensão de uma reação eletroquímica é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passou através da célula. A massa de substância que reage é proporcional a sua massa e fórmula e inversamente proporcional ao número de elétrons necessários na sua meia-reação.

ligação cruzada Ligações covalentes entre as diferentes cadeias de um polímero.

ligante Átomo ou um grupo ligado a um átomo central em uma molécula. O termo é frequentemente usado para qualquer grupo ligado a qualquer coisa de interesse.

ligante hexadentado Tipo de ligante que se liga ao átomo do metal através de seis átomos ligantes.

ligante monodentado Tipo de ligante que se liga ao íon metálico por um único átomo.

ligante multidentado Tipo de ligante que se liga a um íon metálico através de mais de um átomo.

ligante quelante Ligante que se liga ao metal por mais de um átomo.

limite a ser registrado A concentração abaixo da qual os regulamentos estabelecem que um analito seja registrado como “não detectado”. O limite a ser registrado é normalmente estabelecido como de 5 a 10 vezes maior do que o limite de detecção.

limite de detecção A menor quantidade de analito que é “significativamente diferente” do branco. O limite de detecção é frequentemente considerado como o sinal médio para os brancos mais 3 vezes o desvio-padrão de uma amostra de baixa concentração. Também é chamado de *limite inferior de detecção*.

limite de detecção inferior Veja *limite de detecção*.

limite de quantificação O sinal mínimo que pode ser medido com “exatidão”, frequentemente é considerado como o sinal médio para os brancos mais 10 vezes o desvio-padrão de uma amostra de baixa concentração. Veja *limite inferior de quantificação*.

limite inferior de quantificação limite de detecção A menor quantidade de analito que pode ser medida com razoável exatidão. Geralmente considerado como 10 vezes o desvio-padrão de uma amostra de baixa concentração. Também chamado de *limite de quantificação*.

limpeza da amostra Remoção de partes da amostra que não contêm o analito e que podem interferir na análise.

linearidade Uma medida de como os dados em um gráfico seguem uma linha reta, mostrando que a resposta é proporcional à quantidade de analito.

líquido iônico Um sal que funde próximo ou abaixo da temperatura ambiente e que permanece líquido em uma grande faixa de temperatura.

líquido sobrenadante Líquido que permanece acima do sólido após uma precipitação. Também chamado de *sobrenadante*.

líquidos imiscíveis Dois líquidos que não formam uma única fase quando são misturados um com o outro.

líquidos miscíveis Dois líquidos que formam uma única fase quando misturados em qualquer proporção.

litro, L Unidade comum de volume igual a exatamente 1.000 cm³.

logaritmo O logaritmo de n na base 10 é a se $10^a = n$ (que significa $\log n = a$). O logaritmo natural de n é a se $e^a = n$ (que significa $\ln n = a$). O número e ($\approx 2,71828\dots$) é a base do logaritmo natural.

logaritmo natural O logaritmo natural (\ln) de a é b se $e^b = a$. Veja também *logaritmo*.

lote Material completo a ser analisado. Exemplos: uma garrafa de reagente, um lago ou um carregamento de pedras.

luminescência Qualquer emissão de luz por uma molécula.

luz branca Luz de todos os comprimentos de onda diferentes.

luz colimada Luz na qual todos os raios se propagam em caminhos paralelos.

luz monocromática Luz de um único comprimento de onda (uma cor).

luz plano-polarizada Luz cujo campo elétrico oscila em um plano.

luz policromática Luz com vários comprimentos de onda (“muitas cores”).

m/z Veja *razão massa/carga, m/z*.

MALDI Veja *ionização por desorção a laser com auxílio de matriz*.

mantissa A parte de um logaritmo à direita da vírgula decimal.

mascaramento Processo de adição de uma substância química (um *agente de mascaramento*) a uma amostra para evitar que um ou mais componentes interfiram em uma análise química.

massa atômica Número de gramas de um elemento contendo o número de Avogadro de átomos.

massa constante Na análise gravimétrica, o produto é aquecido e resfriado a temperatura ambiente em um dessecador até que pesagens sucessivas mostrem um valor “constante”. Não há uma definição padrão para a “massa constante”, mas, para trabalhos simples, ela é geralmente considerada como aproximadamente $\pm 0,3$ mg. A constância é limitada geralmente pela recuperação irreprodutível da umidade durante o resfriamento e a pesagem.

massa equivalente Massa de substância contendo um equivalente.

massa específica Massa por unidade de volume.

massa fórmula, MF A massa contendo um mol da fórmula química indicada de uma substância. Por exemplo, a massa fórmula do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é a soma das massas de cobre, sulfato e cinco moléculas de água.

massa molecular O número de gramas de uma substância que contém o número de Avogadro de moléculas.

massa nominal Um número inteiro que é a massa da espécie com o isótopo mais abundante de cada um dos átomos constituintes. Para C, H e Br, os isótopos mais abundantes são ^{12}C , ^1H e ^{79}Br . Portanto, a massa nominal do $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ é $(2 \times 12) + (5 \times 1) + (1 \times 79) = 108$.

materiais de referência-padrão O mesmo que *material de referência certificado*.

material de referência certificado Amostras vendidas pelos institutos nacionais encarregados de padronizações. Essas amostras contêm quantidades conhecidas de analitos para testar a exatidão de procedimentos analíticos. O Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos EUA denomina seus materiais de *Materiais de Referência-Padrão*.

material ferroelétrico Um sólido com polarização elétrica permanente (dipolo) na ausência de um campo elétrico externo. A polarização resulta do alinhamento das moléculas dentro do sólido.

material heterogêneo aleatório Um material em que as diferenças na composição ocorrem aleatoriamente e em pequena escala. Quando coletamos uma porção do material para análise, obtemos alguma de cada uma das composições diferentes.

material heterogêneo segregado Um material em que as diferenças de composição ocorrem em grande escala. Regiões diferentes têm obviamente composições diferentes.

matriz O meio contendo o analito. Para várias análises, é importante que os padrões sejam preparados na mesma matriz que a amostra desconhecida.

máximo de eletrocapilaridade Potencial em que a carga líquida sobre uma gota de mercúrio, proveniente de um eletrodo de mercúrio gotejante, é 0 (e a tensão superficial da gota é máxima).

média A soma de vários valores dividida pelo número de valores. Também chamada *média aritmética*.

média aritmética A soma de um conjunto de resultados dividida pelo número de valores no conjunto. Também chamada de *média*.

média do sinal Aumento de um sinal pela média de varreduras sucessivas. O sinal aumenta em proporção ao número de varreduras acumuladas. O ruído aumenta em proporção à raiz quadrada do número de varreduras. Portanto, a razão sinal/ruído aumenta em proporção à raiz quadrada do número de varreduras feitas.

média geométrica Para uma série de n medidas com os valores x_1, x_2, \dots, x_n , a média geométrica = $\sqrt[n]{x_1 x_2 \dots x_n}$.

mediador Na eletrólise, uma molécula que carrega elétrons entre o eletrodo e o analito. Usado quando o analito não pode reagir diretamente no eletrodo ou quando a concentração de analito é tão baixa que outros reagentes reagem em vez dele. O mediador é reciclado indefinidamente por oxidação ou redução no contraeletrodo.

mediana Para um grupo de dados, é o valor acima e abaixo do qual existem números iguais de dados.

medidas repetidas Medidas repetidas da mesma quantidade.

medidor de pH Um potenciômetro que pode medir o potencial quando uma corrente extremamente pequena está passando. Ele é usado com um eletrodo de vidro para medir o pH.

meia-altura Metade da amplitude máxima de um sinal.

meia-célula Veja *meia-pilha*.

meia-largura Largura de um sinal na sua meia-altura.

meia-pilha Parte de uma pilha eletroquímica em que ocorre metade de uma reação eletroquímica (ou uma reação de redução ou uma reação de oxidação).

meia-reação Qualquer reação redox pode ser conceitualmente dividida em duas meias-reações, uma envolvendo somente a oxidação e outra envolvendo somente a redução.

membrana de troca iônica Membrana contendo grupos carregados ligados covalentemente. Os íons de carga oposta em solução penetram na membrana livremente, mas os íons de carga semelhante tendem a ser excluídos da membrana pelas cargas ligadas à membrana.

membrana semipermeável Uma fina camada de material que permite que algumas substâncias, mas outras não, passem através do material. Uma membrana de diálise permite a passagem de moléculas pequenas, mas não de moléculas grandes.

menisco A superfície curva de um líquido.

mesh Número de espaços por polegada linear presente em uma peneira-padrão usada para classificar partículas.

metas Na certificação de qualidade, metas são as orientações escritas de como os resultados serão usados. Metas são necessárias antes que as especificações possam ser escritas para o método.

método da variação contínua Procedimento para determinar a estequiometria de um complexo por meio da preparação de uma série de soluções com diferentes razões metal-ligante. A razão em que ocorre a resposta extrema (como a absorvância espectrofotométrica) corresponde à estequiometria do complexo. Também chamado *método de Job*.

método de Job Veja *método da variação contínua*.

método dos mínimos quadrados Processo de ajuste de uma função matemática a um conjunto de pontos medidos. O ajuste é feito minimizando a soma dos quadrados das distâncias dos pontos até a curva.

metro, m Unidade de comprimento no SI, definido como a distância que a luz viaja no vácuo durante $\frac{1}{299\,792\,458}$ de um segundo.

micela Um agregado de moléculas com cabeças iônicas e longas caudas apolares. O interior da micela parece um solvente formado por hidrocarbonetos, enquanto o exterior interage fortemente com a solução aquosa.

microeletrodo Um eletrodo com um diâmetro da ordem de 10 μm (ou menos). Os microeletrodos se ajustam dentro de lugares pequenos, tais como as células vivas. Sua pequena corrente dá origem a uma pequena queda ôhmica, de modo que eles podem ser usados em meios não aquosos resistivos. A pequena capacitância da dupla camada deixa que seu potencial mude rapidamente, permitindo que espécies de vida curta sejam estudadas.

microextração em fase sólida Extração de compostos a partir de líquidos ou gases para dentro de um filamento revestido colocado em uma agulha de seringa. Após a extração, o filamento é retirado de dentro da agulha que é injetada através do septo de um cromatógrafo. O filamento é esticado dentro da porta de injeção e os solutos adsorvidos são dessorvidos por aquecimento (para a cromatografia a gás) ou pelo solvente (para a cromatografia líquida).

migração Movimento de íons induzido eletrostaticamente em uma solução sob a influência de um campo elétrico.

mistura equimolar de compostos Aquela que contém um número de mols igual de cada composto.

mobilidade Velocidade terminal que um íon alcança em um campo de 1 V/m. Velocidade = mobilidade \times campo. Veja também *mobilidade aparente* e *mobilidade eletroforética*.

mobilidade aparente É a constante de proporcionalidade (μ_{ap}) entre a velocidade líquida (u_{liq}) de um íon em solução e o campo elétrico aplicado, E : $u_{\text{liq}} = \mu_{\text{ap}} E$. A mobilidade aparente é a soma da mobilidade eletroforética mais a mobilidade eletrosmótica: $\mu_{\text{ap}} = \mu_{\text{ef}} + \mu_{\text{eo}}$.

mobilidade eletroforética, μ_{ef} A constante de proporcionalidade entre a velocidade eletroforética (u_{ef}) de um íon em solução e o campo elétrico aplicado (E): $u_{\text{ef}} = \mu_{\text{ef}} E$. Veja também *mobilidade aparente*.

mobilidade eletrosmótica, μ_{eo} A constante de proporcionalidade entre a velocidade eletrosmótica (u_{eo}) de um fluido em um capilar e o campo elétrico aplicado (E): $u_{\text{eo}} = \mu_{\text{eo}} E$. Também é igual a velocidade de uma espécie neutra (u_{neutra}) dividida pelo campo elétrico, E . Veja também *mobilidade aparente*.

modelo empírico linear solvente-força Na cromatografia líquida, um modelo no qual o fator de retenção k é relacionado com a composição

da fase móvel Φ através da equação empírica, $\log k \approx \log k_w - S\Phi$, onde $\log k_w$ e S são constantes.

modificador de matriz Substância adicionada à amostra, na espectroscopia atômica, para fazer a matriz mais volátil ou o analito menos volátil, de modo que a matriz evapora antes do analito.

modulação de feixe Uma técnica que usa um *alternador de feixe* para modular o sinal em um espectrofotômetro em uma frequência em que o ruído é reduzido. Na absorção atômica, o bloqueio alternado do feixe permite que seja feita a distinção entre a luz proveniente da fonte e a luz proveniente da chama.

moinho de bolas Cilindro no qual a amostra sólida é moída em um pó fino por agitação com bolas de cerâmica maciça.

mol Unidade para a quantidade de substância no SI que contém tantas moléculas quanto átomos em 12 g de ^{12}C . Há aproximadamente $6,022 \times 10^{23}$ moléculas por mol.

molalidade, m Uma medida da concentração igual ao número de mols de soluto por quilograma de solvente.

molaridade, M Uma medida da concentração igual ao número de mols de soluto por litro de solução.

molécula anfiprótica Aquela que atua tanto com um doador quanto com acceptor de prótons. As espécies intermediárias de ácidos polipróticos são anfipróticas.

molécula protonada Na espectrometria de massa, é o íon MH^+ que resulta da adição do H^+ ao analito.

molécula quirais Aquela que não é sobreposta a sua imagem especular em qualquer conformação acessível. Também chamada uma *molécula ativa opticamente*, uma molécula quiral gira o plano da luz polarizada.

monitoramento seletivo de íon Uso de um espectrômetro de massa para monitorar espécies com apenas uma ou umas poucas razões massa/carga (m/z).

monitoramento seletivo de reação Uma técnica em que um íon (o íon precursor) selecionado por separador de massa passa através de uma célula de colisão em que ele se rompe em diversos fragmentos iônicos (íons produto). Um segundo separador de massa seleciona um (ou uns poucos) destes íons para detecção. O monitoramento seletivo de reação melhora a razão sinal cromatográfico/ruído, pois ele é insensível a quase todas as outras coisas além do analito desejado. Também chamado *espectrometria de massa/espectrometria de massa (EM/EM)* ou *espectrometria de massa tandem*.

monocromador Um dispositivo (geralmente um prisma, uma rede ou um filtro) que dispersa a luz nos comprimentos de onda que a formam, e seleciona uma banda estreita de comprimentos de onda para passar através da fenda de saída.

movimento browniano Movimento aleatório de uma partícula pequena em um líquido causado por colisões com moléculas se movendo com velocidades aleatórias em direções ao acaso.

MS^n Sucessivos ciclos de monitoração de reação selecionada. O íon produto de um ciclo torna-se o íon precursor para o próximo ciclo. Este experimento pode ser conduzido em um único espectrômetro de massa de captura de íons por quadrupolo tridimensional controlado por software.

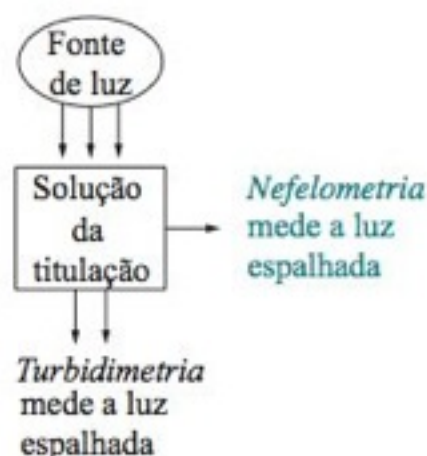
multiplicador de elétrons Detector de íons que trabalha semelhante a um tubo fotomultiplicador. Os cátions quando atingem um catodo, liberam elétrons. Uma série de *dinodos* multiplica o número de elétrons por $\sim 10^5$ antes que eles alcancem o anodo.

não eletrólito Uma substância que não se dissocia em íons quando é dissolvida.

nebulização Processo de dispersão da amostra líquida em uma névoa de gotículas finas.

nebulizador Na espectroscopia atômica, esse dispositivo dispersa a amostra líquida em uma névoa de gotas finas.

nefelometria Uma técnica em que a intensidade de luz espalhada a 90° por uma suspensão é medida para determinar a concentração de partículas suspensas. Em uma titulação de precipitação, o espalhamento aumenta até que o ponto de equivalência é alcançado, e então permanece constante.



neutralização O processo em que um equivalente estequiométrico de ácido é adicionado à base (ou vice-versa).

newton, N Unidade de força no SI. Um newton acelera uma massa de 1 kg por 1 m/s².

normalidade É igual a n vezes a molaridade de um reagente redox, onde n é o número de elétrons doados ou recebidos pela espécie em uma determinada reação química. Para ácidos e bases, ela também é n vezes a molaridade, mas n é o número de prótons doados ou recebidos pela espécie.

nucleação O processo pelo qual as moléculas em solução se agregam aleatoriamente para formar agregados pequenos.

número de Avogadro O número de átomos em exatamente 0,012 kg de ¹²C, aproximadamente $6,022 \times 10^{23}$.

número de onda, $\tilde{\nu}$ o inverso do comprimento de onda, λ .

número de oxidação Veja *estado de oxidação*.

objetivos da qualidade dos dados São as exigências de exatidão, precisão e amostragem para um método analítico.

oclusão Uma impureza capturada (algumas vezes com o solvente) em uma cavidade dentro de um cristal crescendo.

ohm, Ω Unidade de resistência elétrica no SI. Uma corrente de 1 A flui através de uma diferença de potencial de 1 V se a resistência do circuito for de 1 Ω .

onda anódica Em voltametria, um fluxo de corrente devido à oxidação do analito no eletrodo de trabalho.

onda catódica Na voltametria, um fluxo de corrente devido a redução no eletrodo de trabalho.

onda evanescente Luz que penetra nas paredes de uma fibra óptica ou de uma guia de ondas em que a luz se propaga pela reflexão interna total.

onda polarográfica Aumento da forma em S na corrente durante uma reação redox na polarografia.

optodo Um sensor baseado em uma fibra óptica. Também chamado *optrodo*.

orbital molecular Descreve a distribuição de um elétron dentro da molécula.

ordem de magnitude Uma potência de 10.

ordenada Eixo vertical (y) de um gráfico.

osmolaridade Expressão da concentração que dá o número total de partículas (íons e moléculas) por litro de solução. Para não eletrólitos como a glicose, a osmolaridade é igual à molaridade. Para o eletrólito forte CaCl₂, a osmolaridade é 3 vezes a molaridade, pois cada mol de CaCl₂ fornece 3 mols de íons (Ca²⁺ + 2Cl⁻).

oxidabilidade Em uma amostra de água natural ou em uma amostra de um efluente industrial, a quantidade de O₂ equivalente a quantidade de KMnO₄ consumida fazendo-se o refluxo da amostra com permanganato padrão. Cada KMnO₄ consome cinco elétrons e é quimicamente equivalente a 1,25 mol de O₂. Veja também *demanda química de oxigênio*.

oxidação Perda de elétrons ou um aumento no estado de oxidação.

oxidante Veja *agente oxidante*.

padrão interno Uma quantidade conhecida de um composto é adicionada a uma solução contendo uma quantidade desconhecida de analito. A concentração do analito é medida em relação ao padrão interno.

padrão primário Um reagente que é suficientemente puro e estável para ser usado diretamente após a pesagem. A massa inteira é considerada um reagente puro.

padronização O processo pelo qual a concentração de um reagente é determinada pela reação com uma quantidade conhecida de um segundo reagente.

papel de pesagem Papel usado como uma base sobre o qual se coloca um reagente sólido em uma balança. O papel de pesagem tem uma superfície bem lisa, de onde os sólidos são facilmente transferidos para um frasco.

papel-filtro sem cinzas Papel especialmente tratado que deixa um resíduo desprezível após a queima. É usado para análise gravimétrica.

par conjugado ácido-base Um ácido e uma base que diferem somente pelo ganho ou pela perda de um único próton.

par iônico Um cátion e um ânion intimamente associados, mantidos juntos pela atração eletrostática. Em solventes menos polares que a água, os íons geralmente são encontrados como pares iônicos.

par redox Um par de reagentes relacionados pela transferência de elétrons; por exemplo, Fe³⁺ | Fe²⁺ ou MnO₄⁻ | Mn²⁺.

paralaxe O deslocamento aparente de um objeto quando o observador muda de posição. Ocorre quando a escala de um instrumento é vista de uma posição que não é perpendicular à escala. A leitura aparente não é a leitura verdadeira.

parte difusa da dupla camada Região da solução próxima à superfície carregada em que existe excesso de contraíons atraídos pela carga. A espessura dessa camada é de 0,3 a 10 nm.

partes por bilhão, ppb Uma expressão da concentração representando nanogramas (10⁻⁹) de soluto por grama de solução.

partes por milhão, ppm Uma expressão da concentração representando microgramas (10⁻⁶) de soluto por grama de solução.

partícula de núcleo fundido Veja *partícula porosa superficialmente*.

partícula porosa superficialmente Uma partícula da fase estacionária para a cromatografia líquida contendo uma fina camada externa porosa e um núcleo denso não poroso. A transferência de massa é mais rápida na partícula porosa superficialmente do que em uma partícula totalmente porosa do mesmo diâmetro. Também chamada de *partícula de núcleo fundido*.

partículas microporosas Fase estacionária cromatográfica consistindo em partículas porosas de 1,5-10 μ m de diâmetro, com alta eficiência e alta afinidade pelo soluto.

partículas peliculares Um tipo de fase estacionária usada na cromatografia líquida. Contém uma camada fina de líquido revestida sobre gotas esféricas. Possuem uma eficiência alta (pequena altura de pratos), mas capacidade baixa.

pascal, Pa Unidade de pressão no SI, igual a 1 N/m². Existem 10⁵ Pa em 1 bar e 101 325 Pa em 1 atm.

peneira molecular Uma partícula sólida com tamanhos de poros iguais a moléculas pequenas. As zeólitas (aluminossilicatos de sódio) são o tipo mais comum.

peneiração Na eletroforese, separação de macromoléculas por migração através de um gel polimérico. As moléculas menores se movem mais rapidamente, e as maiores, mais lentamente.

peptização Ocorre quando a lavagem de alguns precipitados iônicos com água destilada produz íons que neutralizam as cargas das partículas individuais que estão sendo lavadas. As partículas então se repelem entre si e desintegram, passando através do filtro com o líquido de lavagem.

pH Definido como $\text{pH} = -\log \mathcal{A}_{\text{H}^+}$, em que \mathcal{A}_{H^+} é a atividade do H⁺. Em aplicações mais aproximadas, o pH é considerado como $-\log[\text{H}^+]$.

pH de carga zero O pH em que a carga líquida sobre a superfície de um sólido é zero.

pH isoelétrico O pH em que a carga média de uma espécie poliprótica é igual a 0. O mesmo que *ponto isoelétrico*.

pH iso-iônico O pH de uma solução pura de uma molécula neutra, poliprótica. Os únicos íons presentes são H⁺, OH⁻ e aqueles originados das espécies polipróticas. O mesmo que *ponto iso-iônico*.

pico base O pico mais intenso em um espectro de massa.

pilha (célula) de concentração Pilha (célula) galvânica na qual ambas as meias-reações são as mesmas, mas as concentrações em cada

meia-pilha (meia-célula) não são idênticas. A reação da pilha (célula) aumenta a concentração das espécies em uma meia-pilha (meia-célula) e diminui a concentração na outra.

pilha de Weston Fonte de potencial elétrico extremamente estável, é baseada na reação $\text{Cd}(s) + \text{H}_2\text{SO}_4(aq) \rightleftharpoons \text{CdSO}_4(aq) + \text{Hg}(l)$. Foi formalmente usada para padronizar um potenciômetro.

pilha eletroquímica Veja *pilha galvânica*.

pilha galvânica Aquela que produz eletricidade por meio de uma reação química espontânea. Também chamada de *pilha voltaica*.

pilha voltaica Veja *pilha galvânica*.

pipeta Tubo de vidro calibrado para transferir um volume fixo ou variável de líquido.

pirólise Decomposição térmica de uma substância.

pK O logaritmo negativo (base 10) de uma constante de equilíbrio: $\text{pK} = -\log K$.

plasma Um gás que está suficientemente quente para conter íons e elétrons livres, assim como moléculas neutras.

plasma acoplado indutivamente Plasma em alta temperatura que surge de um campo de alta frequência oscilante. É usado para atomizar uma amostra para a espectroscopia de emissão atômica.

plasmon Uma oscilação coletiva dos elétrons livres em um metal.

plataforma de L'vov Plataforma na qual a amostra é colocada em um forno tubular de grafite para a espectroscopia atômica, a fim de evitar a evaporação da amostra antes de as paredes alcançarem uma temperatura constante.

poder de resolução Na espectrometria de massa, o valor de m/z em que dois picos separados por uma unidade de massa são distinguíveis. Se o poder de resolução é considerado como $m/\Delta m$, então a superposição na base do pico é 10% da altura do pico. Se o poder de resolução é considerado como $m/\Delta m_{1/2}$, então a profundidade entre os dois picos está 8% abaixo das alturas dos picos. Nessas definições, Δm é a separação entre os picos e $\Delta m_{1/2}$ é a largura de cada pico na metade da altura máxima. Neste caso, a profundidade entre dois picos mal resolvidos é de 8% das alturas dos picos.

polarizabilidade A constante de proporcionalidade relacionando o dipolo induzido com a força do campo elétrico. Quando uma molécula é colocada em um campo elétrico, um dipolo é induzido na molécula pela atração dos elétrons para o polo positivo e a atração do núcleo para o polo negativo.

polarização de concentração Ocorre quando uma reação de eletrodo é tão rápida que a concentração do soluto próxima à superfície do eletrodo não é igual à concentração no seio da solução.

polarografia Um experimento de voltametria usando um eletrodo de mercúrio gotejante.

polarografia de corrente direta Forma clássica de polarografia, em que é aplicada uma rampa linear de potencial no eletrodo de trabalho.

polarógrafo Instrumento usado para obter e registrar um polarograma.

polarograma Um gráfico mostrando a relação entre a corrente e o potencial durante um experimento de polarografia.

policial Um bastão de vidro com uma peça de borracha na ponta. A borracha é usada para raspar as partículas sólidas das superfícies de vidro na análise gravimétrica.

policromador Um dispositivo que decompõe a luz em seus comprimentos de onda e dirige cada pequena banda de comprimentos de onda para uma região diferente, onde ela é detectada por um conjunto de fotodiodos.

polímero impresso molecularmente Um polímero sintetizado na presença de uma molécula modelo. Depois que o modelo é removido, o polímero tem um vazio com a forma certa para aprisionar o modelo e os grupos funcionais corretamente posicionados para se ligarem aos grupos funcionais do modelo.

ponte salina Um meio iônico condutor em contato com duas soluções eletrolíticas. Ela permite que íons se desloquem sem permitir a difusão imediata de uma solução eletrolítica para dentro da outra.

ponto crítico A temperatura crítica e a pressão crítica de uma substância.

ponto de equivalência O ponto em uma titulação em que a quantidade de titulante é exatamente o suficiente para a reação estequiométrica com o analito.

ponto de inflexão O ponto em que a derivada do coeficiente angular é 0: $d^2y/dx^2 = 0$. Isto é, o coeficiente angular alcança um valor máximo ou mínimo.

ponto final O ponto em uma titulação em que há uma mudança súbita em uma propriedade física, como a cor do indicador, o pH, a condutividade ou a absorbância. Usado como uma medida do ponto de equivalência.

ponto isobéstico Um comprimento de onda no qual o espectro de absorbância de duas espécies se cruzam. O aparecimento de pontos isobésticos em uma solução em que está ocorrendo uma reação química é uma evidência de que existem presentes somente dois componentes, com uma concentração total constante.

ponto triplo A única temperatura e pressão em que as formas sólida, líquida e gasosa de uma substância estão em equilíbrio entre si.

porção de teste Parte da amostra de laboratório usada para uma análise. Também chamada *alíquota*.

porcentagem em massa, % m/m Definida como (massa de soluto/massa de solução) $\times 100$. Também chamada de *porcentagem ponderal*.

porcentagem massa/volume Definida como (massa de soluto, g/volume de solução, mL) $\times 100$.

pós-precipitação Adsorção de impurezas também solúveis na superfície de um precipitado após a precipitação ter acabado.

potência Energia liberada (trabalho feito) por unidade de tempo. As unidades do SI são J/s = watts, W.

potência radiante Potência por unidade de área (W/m^2) de um feixe de radiação eletromagnética. Também chamado de *irradiância* ou *intensidade*.

potencial Veja *potencial elétrico*.

potencial assimétrico Quando a atividade do analito é a mesma no interior e no exterior de um eletrodo íon-seletivo, não deve existir nenhuma diferença de potencial através da membrana. Na realidade, as duas superfícies nunca são idênticas, e geralmente é observada alguma diferença de potencial (chamado de potencial de assimetria).

potencial de decomposição Em uma eletrólise, o potencial pelo qual a reação rápida começa primeiro.

potencial de junção Potencial elétrico que existe na junção entre duas soluções eletrolíticas diferentes ou duas substâncias diferentes. Ele surge nas soluções devido ao fato de íons diferentes se difundirem com velocidades diferentes.

potencial de meia-onda Potencial no ponto médio do aumento na corrente de uma onda polarográfica.

potencial de um único eletrodo Potencial medido quando o eletrodo de interesse é conectado ao terminal positivo de um potenciômetro e o eletrodo-padrão de hidrogênio é conectado ao terminal negativo.

potencial do cone seletor Veja *cone de potencial*.

potencial elétrico, E O potencial elétrico (em volts) em um ponto é a energia (em joules) necessária para trazer um coulomb de carga positiva do infinito até aquele ponto. A *diferença de potencial* entre os dois pontos é a energia necessária para transportar um coulomb de carga positiva do ponto negativo para o ponto positivo.

potencial formal Potencial de uma meia-reação (em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio) quando as concentrações formais dos reagentes e dos produtos são unitárias. Qualquer outra condição (como pH, força iônica e concentrações dos ligantes) tem que ser também especificada.

potencial ôhmico Potencial necessário para vencer a resistência elétrica de uma pilha (célula) eletroquímica.

potencial-padrão de redução, E° O potencial que seria medido quando uma pilha hipotética contendo a meia-reação desejada (com todas as espécies presentes em atividade unitária) está conectada a um eletrodo-padrão de hidrogênio, funcionando como anodo.

potenciometria Um método analítico em que se mede uma diferença de potencial elétrico (uma voltagem) de uma pilha (de uma célula eletroquímica).

potenciômetro Um dispositivo que mede o potencial elétrico pelo seu balanceamento com um potencial conhecido de sinal contrário. Um potenciômetro mede a mesma quantidade medida por um voltímetro, mas o potenciômetro é projetado para puxar muito menos corrente do circuito que está sendo medido.

potenciostato Dispositivo eletrônico que mantém uma diferença de potencial elétrico constante entre um par de eletrodos.

ppb, partes por bilhão Uma expressão de concentração que se refere a nanogramas (10^{-9} g) de soluto por grama de solução.

ppm, partes por milhão Uma expressão de concentração que se refere a micrograma (10^{-6} g) de soluto por grama de solução.

prato teórico Uma construção imaginária em cromatografia representando um segmento de uma coluna no qual ocorre um equilíbrio do soluto entre as fases estacionária e móvel. O número de pratos teóricos em uma coluna com bandas gaussianas é definido como $N = t_r^2/\sigma^2$, onde t_r é o tempo de retenção de um pico e σ é o desvio-padrão da banda. Veja também *altura do prato*.

precipitação Ocorre quando uma substância sai da solução rapidamente (para formar microcristais ou um sólido amorfo).

precipitação homogênea Uma técnica na qual um agente precipitante é gerado lentamente por uma reação em solução homogênea, provocando uma cristalização lenta em vez de uma precipitação rápida do produto.

precipitante Uma substância que precipita uma espécie a partir da solução.

precisão Uma medida da reprodutibilidade de uma medida experimental.

precisão de injeção Veja *precisão do instrumento*.

precisão do instrumento Reprodutibilidade observada quando a mesma quantidade de uma amostra é repetidamente introduzida em um instrumento. Também chamada *precisão de injeção*.

precisão interlaboratorial A reprodutibilidade observada quando alíquotas da mesma amostra são analisadas por pessoas diferentes em laboratórios diferentes.

precisão intermediária Precisão observada quando um ensaio é executado por pessoas diferentes usando instrumentos diferentes em dias diferentes no mesmo laboratório. Também chamada *robustez*.

precisão intrínseca do ensaio Precisão observada quando alíquotas de um material homogêneo são analisadas várias vezes por uma pessoa em um dia com o mesmo equipamento.

pré-coluna Na CLAE, uma pequena coluna empacotada com o mesmo material que a coluna principal, colocada entre o injetor e a coluna principal. A pré-coluna remove as impurezas que podiam se ligar irreversivelmente e degradar a coluna principal. Também chamada de *coluna de proteção*.

pré-concentração O processo de concentração de componentes presentes em nível de traço em uma mistura antes da sua análise.

pré-oxidação Processo de oxidação do analito antes que ele seja titulado com um agente redutor.

preparação da amostra Transformação da amostra para um estado que seja apropriado para a análise. Este processo pode incluir a concentração de um analito diluído e a remoção ou o mascaramento de espécies interferentes.

pré-redução O processo de redução de um analito para um estado de oxidação menor a fim de executar uma titulação com um agente oxidante.

pressão Força por unidade de área, comumente medida em pascals (N/m^2) ou bars.

pressão crítica Pressão acima da qual um fluido não pode ser condensado formando duas fases (líquido e gás), independente de quão baixa é a temperatura.

primeira lei de difusão de Fick Veja *coeficiente de difusão*.

princípio da incerteza de Heisenberg Certos pares de grandezas físicas não podem ser conhecidos simultaneamente com uma exatidão

arbitrária. Se δE é a incerteza na diferença de energia entre dois estados atômicos e δt é o tempo de vida do estado excitado, seu produto não pode ser conhecido mais exatamente do que $\delta E \delta t \geq h/(4\pi)$, onde h é a constante de Planck. Existe uma relação semelhante entre a posição e o momento de uma partícula. Se a posição é conhecida com muita exatidão, então a incerteza no momento é grande e vice-versa.

princípio de Le Châtelier Se um sistema em equilíbrio é perturbado, a direção em que ele segue de volta ao equilíbrio é tal que a perturbação é parcialmente compensada.

prisma Um sólido triangular, transparente. Cada comprimento de onda da luz que passa pelo prisma é inclinado (refratado) em um ângulo diferente.

procedimento padrão de operação Um procedimento escrito que tem que ser rigorosamente seguido para assegurar a qualidade de uma análise química.

processo de Hall-Héroult Produção eletrolítica de alumínio metálico a partir da solução fundida de Al_2O_3 e criolita (Na_3AlF_6).

processo espontâneo Processo que é favorável energeticamente. Ocorrerá eventualmente, mas a termodinâmica não faz nenhuma previsão de quanto tempo levará para ocorrer.

produto A espécie criada em uma reação química. Os produtos aparecem no lado direito da equação química.

produto de solubilidade, K_{ps} Constante de equilíbrio para a dissolução de um sal sólido que libera seus íons em solução. Para a reação $M_m N_n(s) \rightleftharpoons m M^{n+} + n N^{m-}$, $K_{ps} = \mathcal{A}_{M^{n+}}^m \mathcal{A}_{N^{m-}}^n$, onde \mathcal{A} é a atividade de cada espécie.

programação de temperatura Aumento da temperatura de uma coluna de cromatografia a gás durante uma separação para diminuir o tempo de retenção dos últimos componentes a serem eluídos.

protocolo Na certificação de qualidade é a orientação escrita estabelecendo o que deve ser documentado e como a documentação deve ser feita.

próton O íon H^+ .

proveta Tubo com calibrações de volume ao longo de seu comprimento. Também chamada de *cilindro graduado*.

purga Consiste em forçar um fluido (geralmente um gás) a fluir através de uma substância ou uma câmara, normalmente para extrair alguma coisa da substância que está sendo purgada ou para substituir o fluido na câmara com o fluido de purga.

purga e coleta Método para a remoção de analitos voláteis a partir de líquidos e sólidos, concentrando os analitos e introduzindo-os em um cromatógrafo a gás. O gás de arraste borbilhado através de um líquido ou sólido extrai os analitos voláteis, que são então retidos em um tubo contendo adsorvente. Após a coleta do analito, o tubo adsorvente é aquecido e purgado para dessorver os analitos, que são retidos por uma armadilha fria no início da coluna cromatográfica.

queimador de pré-mistura Na espectroscopia atômica, aquele em que a amostra é nebulizada e misturada simultaneamente com o combustível e o oxidante antes de ser colocada na chama.

quilograma, kg Unidade de massa no SI. É igual a massa de um determinado cilindro de Pt-Ir mantido no Escritório Internacional de Pesos e Medidas, Sèvres, França.

química verde Princípios destinados a mudar o nosso comportamento de uma maneira que irá ajudar a manter a Terra habitável. A química verde busca desenvolver produtos e processos químicos para reduzir o uso de recursos e energia, e a geração de resíduos perigosos

quimioluminescência Emissão de luz por um produto de uma reação química no estado excitado.

quociente de reação, Q Expressão tendo a mesma forma da constante de equilíbrio para uma reação. Entretanto, o quociente de reação é avaliado para um determinado grupo de atividades (concentrações), que geralmente não são os valores de equilíbrio. No equilíbrio, $Q = K$.

radiação do corpo negro Radiação emitida por um corpo negro. A energia e a distribuição espectral da emissão dependem somente da temperatura do corpo negro.

radiação parasita Na espectrofotometria, é a luz que alcança o detector e não é parte do conjunto estreito de comprimentos de onda que devem vir do monocromador.

radiano, rad Unidade de ângulo planar no SI. Existem 2π radianos em um círculo completo.

raio hidratado O tamanho efetivo de um íon, ou de uma molécula, mais as moléculas de água associadas ao íon, ou a molécula, em solução.

raio hidrodinâmico Raio efetivo de uma molécula migrando através de um fluido. É definido pela *equação de Stokes*, na qual o coeficiente de atrito é $6\pi\eta r$, onde η é a viscosidade do fluido e r é o raio hidrodinâmico da molécula.

raio iônico Tamanho efetivo de um íon em um cristal.

rampa de potencial linear O aumento linear do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho na polarografia.

razão de capacidade Veja *fator de retenção*.

razão de partição Veja *fator de capacidade*.

razão de retenção Na cromatografia, o tempo necessário para o solvente passar através da coluna dividido pelo tempo necessário para o soluto passar através da coluna.

razão massa/carga, m/z A massa de um íon em daltons dividida pela carga do íon medida em múltiplos da carga elementar. Para o $^{23}\text{Na}^+$, por exemplo, $m/z \approx 23/1 = 23$.

razão sinal/ruído A altura de um sinal dividida pelo ruído na linha de base em torno do sinal. O ruído é normalmente expresso como ruído médio quadrático. Quanto mais alta a razão sinal/ruído, menor a incerteza no sinal.

reação endotérmica Reação em que ΔH é positivo; calor tem que ser fornecido aos reagentes para que eles reajam.

reação exotérmica Reação em que ΔH é negativo; o calor é liberado quando os produtos são formados.

reação redox Uma reação química envolvendo a transferência de elétrons de um elemento para outro.

reagente A espécie que é consumida em uma reação química. Aparece no lado esquerdo da equação química.

reagente de grau analítico Substâncias químicas de alta pureza geralmente adequadas para o uso na análise quantitativa e que têm o grau de pureza exigido por organizações como a Sociedade Americana de Química (American Chemical Society).

reagente gasoso Em uma fonte de ionização química para espectrometria de massa, o reagente gasoso (normalmente metano, isobutano ou amônia em ~ 1 mbar) é convertido em uma espécie fortemente doadora de prótons, como o CH_5^+ , por um processo que inicia com a ionização eletrônica. O reagente gasoso protonado reage com o analito para produzir o analito protonado.

recuperação de um contaminante intencional A fração de um contaminante intencional eventualmente encontrada pela análise química.

rede de difração É uma superfície de reflexão ou de transmissão onde existem gravadas linhas com espaçamento muito pequeno entre elas. Ela é usada para dispersar a luz nos comprimentos de onda que a constituem.

redução Ganho de elétrons ou diminuição do estado de oxidação.

reduzidor Veja *agente de redução*.

reduzidor de Jones Uma coluna empacotada com amálgama de zinco. Um analito oxidado passa através da coluna para reduzir o analito, que é titulado com um agente oxidante.

reduzidor de Walden Uma coluna empacotada com prata e eluída com HCl. O analito é reduzido ao passar pela coluna. O produto reduzido é titulado com um agente oxidante.

reflectância Fração da energia radiante incidente refletida por um objeto.

reflexão difusa Ocorre quando uma superfície áspera (rugosa) reflete a luz em todas as direções.

reflexão especular Reflexão da luz em um ângulo igual ao ângulo de incidência.

reflexão total atenuada Uma técnica analítica baseada na passagem de luz através de um guia de ondas, ou uma fibra óptica, por uma reflexão interna total. A absorção da camada de baixo índice de refração é sensível à presença do analito. Alguma parte da onda evanescente é absorvida na camada de vidro poroso durante cada reflexão na presença do analito. Quanto mais analito, maior será a perda de sinal.

refração Mudança na direção da luz quando ela passa entre meios com índices de refração diferentes.

regra do nitrogênio Um composto com um número ímpar de átomos de nitrogênio, além de átomos de C, H, halogênios, O, S, Si e P, tem uma massa molecular ímpar. Um composto com um número par de átomos de nitrogênio (0, 2, 4, ...) tem uma massa nominal par.

rendimento quântico Em fotoquímica, a fração de fótons absorvidos que produz um determinado resultado. Por exemplo, se uma molécula pode se isomerizar do isômero *cis* para o isômero *trans* quando absorve luz, o rendimento quântico para a isomerização é o número de moléculas que isomerizam dividido pelo número de fótons de absorção. O rendimento quântico está sempre na faixa de 0 a 1.

reprecipitação Algumas vezes, um precipitado gravimétrico pode ser purificado somente por meio de sua redissolução e reprecipitação. As impurezas estão presentes em concentrações menores durante a segunda precipitação e a probabilidade de elas coprecipitarem é menor.

resina Um trocador de íons, como o poliestireno, que existe como partículas duras e pequenas.

resistência, R Medida da força retardadora que se opõe ao fluxo da corrente elétrica, A unidade do SI é ohm, Ω .

resistividade, ρ Medida da capacidade de um material impedir o fluxo da corrente elétrica. $J = E/\rho$, onde J é a densidade de corrente (A/m^2) e E é o campo elétrico (V/m). As unidades de resistividade são $\text{V} \cdot \text{m}/\text{A} = \text{ohm} \cdot \text{m} = \Omega \cdot \text{m}$. A resistência R de um condutor com um dado comprimento e área transversal é dada por $R = \rho \cdot \text{comprimento}/\text{área}$. A resistividade é o inverso da *condutividade*.

resolução O quanto duas bandas em um espectro ou um cromatograma podem estar próximas uma da outra e ainda serem vistas como dois picos. Na cromatografia, ela é definida como a diferença nos tempos de retenção dos picos adjacentes dividido por suas larguras. Na espectrometria de massa, a resolução é a menor diferença entre valores de m/z que pode ser detectada como picos separados e deve ser registrada com o valor de m/z onde ela é medida.

resposta linear O caso em que o sinal analítico é diretamente proporcional à concentração do analito.

ressonância de plasmons de superfície Um meio sensível para medir a ligação de moléculas a uma camada fina de ouro no lado de baixo de um prisma. A luz que passa através do prisma é refletida pela superfície de ouro. Existe uma faixa estreita de ângulos em que a reflexão é aproximadamente 0, pois o ouro absorve a luz construindo oscilações (chamadas *plasmons*) da nuvem eletrônica no metal. Quando uma fina camada de material (como uma proteína ou DNA) se liga ao ouro, no lado contrário ao prisma, as propriedades elétricas do ouro mudam e a refletividade muda.

resultados O que se registra por último após aplicar a estatística aos dados tratados.

retardo, δ Diferença no caminho óptico entre luz incidindo em espelhos estacionário e móvel de um interferômetro.

retenção relativa, α Em cromatografia, é a razão dos tempos de retenção ajustados para dois componentes. Se o componente 1 tem um tempo de retenção ajustado de t'_{r1} e o componente 2 tem um tempo de retenção ajustado de t'_{r2} ($> t'_{r1}$), a retenção relativa é $\alpha = t'_{r2}/t'_{r1}$. Também chamada *fator de separação*. Veja também *retenção relativa não ajustada, γ* .

retenção relativa não ajustada, γ Para os componentes A e B separados por cromatografia ou eletroforese, a retenção relativa não ajustada γ é o quociente das velocidades lineares ou dos tempos de retenção não ajustados: $\gamma = u_A/u_B = t_B/t_A$, em que u é a velocidade linear e t é o tempo de retenção.

robustez A capacidade de um método analítico de não ser afetado por mudanças pequenas e deliberadas nos parâmetros de operação. Veja *precisão intermediária*.

ruído Sinais se originando de fontes diferentes daquela que está sendo medida. Veja, por exemplo, *ruído de linha* e *ruído branco*.

ruído 1/f Veja *deslocamento*.

ruído balístico Uma forma de ruído branco (ruído gaussiano) atribuído a natureza quantizada de transportadores de carga e fótons. Em baixos níveis de sinais, o ruído balístico surge da variação aleatória no pequeno número de fótons que alcançam um detector ou no pequeno número de elétrons e buracos gerados em um semicondutor. Também chamado *ruído Schottky*.

ruído branco Ruído aleatório, também chamado *ruído gaussiano*, devido ao movimento aleatório dos transportadores de carga em um circuito elétrico (chamado *ruído térmico*, *ruído de Johnson* ou *ruído de Nyquist*) ou devido a chegada aleatória de fótons em um detector (chamado de *ruído balístico* ou *ruído Schottky*).

ruído de linha Ruído concentrado em frequências discretas que vem de fontes externas para um sistema de medida operante. Fontes comuns incluem a radiação oriunda da potência da linha de 60 Hz, motores das bombas de vácuo e dispositivos de radiofrequência. O mesmo que também chamado *interferência* ou *batimento*.

ruído de Nyquist Veja *ruído de Johnson*.

ruído de pulsação Veja *deslocamento*.

ruído gaussiano Veja *ruído branco*.

ruído Johnson Uma forma de ruído branco que surge devido às flutuações aleatórias de elétrons em um dispositivo eletrônico. O abaixamento da temperatura diminui o ruído Johnson. Também chamado de *ruído de Nyquist*.

ruído médio quadrático (rms) O desvio-padrão do ruído em uma região onde o sinal é monótono:

$$\text{Ruído rms} = \sqrt{\frac{\sum_i (A_i - \bar{A})^2}{n}}$$

onde A_i é o sinal medido para o i -ésimo dado, \bar{A} é o ruído médio e n é o número de dados.

ruído Schottky Veja *ruído branco*.

sal Um sólido iônico.

segundo, s Unidade de tempo no SI, é igual a duração de 9 192 631 770 períodos da radiação que corresponde à transição entre dois níveis hiperfinos do estado fundamental do ^{133}Cs .

seio da solução Jargão químico que se refere à parte principal de uma solução. Em eletroquímica, distinguimos as propriedades do seio da solução das propriedades que podem ser diferentes na vizinhança imediata de um eletrodo.

seletividade Veja *especificidade*.

semicondutor Um material cuja condutividade (10^{-7} a $10^4 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) é intermediária entre a dos bons condutores ($10^8 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) e a dos isolantes (10^{-20} a $10^{-12} \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$).

sensibilidade A capacidade de resposta confiável e mensurável a variações na concentração do analito. Em termos quantitativos, a sensibilidade é a resposta de um instrumento por unidade de variação na concentração de analito.

septo Um disco, geralmente de borracha de silicone, que reveste a porta de injeção de um cromatógrafo a gás. A amostra é injetada pela seringa através do septo.

série de Fourier Soma infinita de termos seno e cosseno, que se adicionam para dar uma determinada função em um determinado intervalo.

série eluotrópica Classifica os solventes de acordo com as suas capacidades em deslocar solutos da fase estacionária na cromatografia de adsorção.

seringa Um dispositivo que possui um cano calibrado dentro do qual um líquido é sugado por um êmbolo. O líquido é expelido através de uma agulha ao se empurrar o êmbolo.

SI (unidades) O sistema internacional de unidades é baseado no metro, quilograma, segundo, ampère, kelvin, candela, mol, radiano e esterorradiano.

silanização Tratamento de um suporte cromatográfico sólido ou uma coluna de vidro com compostos de silício hidrofóbicos que se ligam aos grupos SiOH, mais reativos. Eles reduzem irreversivelmente a adsorção e a cauda de solutos polares.

sobretensão Potencial acima do que é esperado em relação ao potencial de equilíbrio, polarização de concentração e queda ôhmica necessária para provocar uma reação eletrolítica em uma dada velocidade. Ela é igual a 0 para uma reação reversível.

solução Uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias.

solução ácida Aquela em que a atividade do H^+ é maior do que a atividade do OH^- .

solução básica Aquela em que a atividade do OH^- é maior do que a atividade do H^+ .

solução-padrão Uma solução cuja composição é conhecida em virtude da forma como ela foi feita a partir de um reagente de pureza conhecida ou em virtude de sua reação com uma quantidade conhecida de um reagente-padrão.

solução saturada Uma solução que contém a quantidade máxima de um composto que pode ser dissolvido em equilíbrio.

solução supersaturada Solução que contém mais soluto dissolvido do que poderia estar presente no equilíbrio.

soluto Componente minoritário de uma solução.

solvatação A interação das moléculas do solvente com o soluto. As próprias moléculas do solvente se orientam em torno do soluto para minimizar a energia através de forças de van der Waals e dipolares.

solvente Componente majoritário de uma solução.

solvente aprótico Tipo de solvente que não pode doar prótons (íons hidrogênio) em uma reação ácido-base.

solvente prótico Solvente com um átomo de hidrogênio ácido.

spray iônico Veja *electrospray*.

suavizador Uso de um procedimento matemático ou de um filtro elétrico para melhorar a qualidade de um sinal.

substância apolar Uma substância, tal como um hidrocarboneto, com pouca separação de carga dentro da molécula e nenhuma carga iônica líquida. Substâncias apolares interagem com outras substâncias através de forças fracas de van der Waals e geralmente não são solúveis em água.

substância deliquescente Um sólido *higroscópico* que absorve espontaneamente tanta água do ar que a substância se dissolve completamente.

substância hidrofílica Substância que é solúvel em água ou atrai água para a sua superfície.

substância hidrofóbica Substância insolúvel em água ou repele a água de sua superfície.

substância higroscópica Aquela que apanha facilmente água da atmosfera.

substância polar Uma substância, tal como um álcool, que tem regiões positivas e negativas que atraem moléculas vizinhas através de forças eletrostáticas. Substâncias polares tendem a ser solúveis em água e insolúveis em substâncias apolares, tais como hidrocarbonetos.

supercondutor Um material que perde toda a resistência elétrica quando resfriado abaixo de uma temperatura crítica.

supersaturação relativa Definida como $(Q - S)/S$, onde S é a concentração do soluto em uma solução saturada e Q é a concentração em uma determinada solução supersaturada.

supressor Na cromatografia iônica, um dispositivo que transforma o eluente iônico em uma forma não iônica.

supressor de ionização Elemento usado na espectroscopia atômica para diminuir a extensão da ionização do analito.

surfactante Uma molécula com uma cabeça polar ou iônica e uma longa cauda apolar. Os surfactantes podem se agregar em soluções aquosas para formar micelas. Os surfactantes têm o seu nome derivado do fato de se acumularem nas fronteiras entre as fases polar e apolar e modificarem a tensão superficial, que é a energia livre de formação da superfície. Os sabões são surfactantes.

tampão Mistura de um ácido e sua base conjugada. Uma solução tamponada é aquela que resiste à mudança no pH quando são adicionados ácidos ou bases.

tampão de corrida Tampão em que é feita a separação na eletroforese capilar. Também chamado *tampão secundário*.

tampão iônico metálico Consiste em um complexo metal-ligante mais excesso de ligante livre. Os dois servem para fixar a concentração do íon metálico livre através da reação $M + nL \rightleftharpoons ML_n$.

tampão isoelétrico Um ácido poliprótico, neutro, ocasionalmente usado como um “tampão” de baixa condutividade para a eletroforese capilar de zona. Por exemplo, uma solução de ácido aspártico puro ($pK_1 = 1,99$, $pK_2 = 3,90$, $pK_3 = 10,00$) tem $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 2,94$. Chamar o ácido aspártico de “tampão” é um oxímoro, pois a capacidade de tamponamento é um *mínimo* em pH 2,94 e aumenta até um máximo em pH 1,99 e 3,90. Entretanto, quando o pH se desloca para longe de 2,94, a solução ganha significativa capacidade de tamponamento. Ao realizar a eletroforese em um tampão de corrida de ácido aspártico, o pH fica próximo a 2,94 e a condutividade permanece muito baixa, possibilitando que um alto campo elétrico seja usado, permitindo assim rápidas separações.

tara Massa de um frasco vazio usado para pesar uma substância. Várias balanças podem ser taradas. Dessa forma, com o frasco vazio no lugar, a balança pode ser ajustada para ler 0 grama.

temperatura crítica Temperatura acima da qual um fluido não pode ser condensado, formando duas fases (líquido e gás), independente de quão alta é a pressão aplicada.

tempo de retenção ajustado, t'_r Na cromatografia, este parâmetro é dado por $t'_r = t_r - t_m$, onde t_r é o tempo de retenção de um soluto e t_m é o tempo necessário para a fase móvel percorrer todo o comprimento da coluna.

tempo de retenção, t_r O tempo, medido a partir da injeção, necessário para um soluto ser eluído de uma coluna cromatográfica.

tempo extra É o tempo na cromatografia entre o ponto de mistura dos solventes e o início da coluna.

termistor Um dispositivo cuja resistência elétrica muda de forma acentuada com as variações de temperatura.

termopar Uma junção elétrica na qual existe uma diferença de potencial dependente da temperatura. Os termopares são calibrados para medidas de temperatura e geralmente consistem em dois metais diferentes, um em contato com o outro.

teste de Grubbs Teste estatístico usado para decidir se devemos descartar um dado que parece discrepante.

teste F Para duas variâncias, S_1^2 e S_2^2 (com S_1 escolhido como o maior dos dois), a estatística F é definida como $F = S_1^2/S_2^2$. Para decidir se s_1 é significativamente maior do que s_2 , comparamos F com os valores críticos em uma tabela baseada em um certo nível de confiança. Se o valor calculado de F for maior do que o valor na tabela, a diferença é significativa.

teste imunológico Medida analítica usando anticorpos.

teste Q Teste estatístico usado para decidir sobre o descarte de um dado que parece discrepante.

teste t Teste estatístico usado para decidir se os resultados de dois experimentos estão dentro da incerteza experimental de um ao outro. A incerteza deve estar especificada dentro de uma certa probabilidade.

teste t de Student Uma ferramenta estatística usada para expressar os intervalos de confiança e comparar os resultados de diferentes experimentos.

titulação Um procedimento em que uma substância (titulante) é cuidadosamente adicionada a outra (analito) até completar a reação. A quantidade de titulante necessária para completar a reação nos indica a quantidade de analito presente.

titulação ácido-base Aquela em que a reação entre o analito e o titulante é uma reação ácido-base.

titulação alcalinimétrica Com referência ao EDTA, esta técnica envolve a titulação de prótons liberados pelo EDTA ao se ligar a um metal.

titulação amperométrica Aquela em que o ponto final é determinado pelo monitoramento da corrente que passa entre dois eletrodos imersos na solução da amostra e mantidos em uma diferença de potencial constante.

titulação argentométrica Utiliza o íon Ag^+ .

titulação biamperométrica Titulação amperométrica feita com dois eletrodos polarizáveis mantidos em uma diferença de potencial constante.

titulação bipotenciométrica Titulação potenciométrica na qual uma corrente constante passa entre dois eletrodos polarizáveis imersos na solução da amostra. Uma mudança abrupta no potencial caracteriza o ponto final.

titulação complexométrica Aquela na qual a reação entre o analito e o titulante envolve a formação de complexo.

titulação coulométrica Aquela que é conduzida com uma corrente constante por um tempo medido.

titulação de deslocamento Metodologia de titulação com EDTA, no qual o analito é tratado com excesso de $MgEDTA^{2-}$ para deslocar o Mg^{2+} : $M^{n+} + MgEDTA^{2-} \rightleftharpoons MgEDTA^{n-4} + Mg^{2+}$. O Mg^{2+} liberado é então titulado com EDTA. Esse processo é útil se não houver um indicador disponível para a titulação direta do M^{n+} .

titulação de Fajans Uma titulação de precipitação em que o ponto final é assinalado pela adsorção de um indicador colorido sobre o precipitado.

titulação de Karl Fischer Técnica sensível para a determinação de água, baseada na reação de H_2O com uma amina, I_2 , SO_2 e um álcool.

titulação de massa É a titulação em que é medida a massa de titulante, em vez do volume.

titulação de Mohr Titulação argentométrica conduzida na presença de cromato. O ponto final é assinalado pela formação de $Ag_2CrO_4(s)$ vermelho.

titulação de retorno Aquela em que é adicionado um excesso de reagente-padrão para reagir com o analito. Então, o reagente em excesso é titulado com um segundo reagente ou com uma solução-padrão do analito.

titulação de Volhard Titulação de Ag^+ com SCN^- na presença de Fe^{3+} . Formação de um complexo vermelho de $Fe(SCN)^{2+}$ marca o ponto final.

titulação direta É aquela em que o analito é tratado com o titulante, e o volume de titulante necessário para a reação completa é medido.

titulação do branco Aquela em que é titulada uma solução contendo todos os reagentes, exceto o analito. O volume necessário de titulante na titulação em branco deve ser subtraído do volume necessário para titular a amostra desconhecida.

titulação espectrofotométrica Titulação em que é usada a absorção de luz para monitorar o progresso de uma reação química.

titulação gravimétrica Uma titulação em que a massa de titulante é medida, em vez do volume. A concentração do titulante é convenientemente expressa em mol de reagente/kg de solução titulante. Titulações gravimétricas podem ser mais precisas e reproduzíveis do que titulações volumétricas.

titulação indireta Usada quando o analito não pode ser titulado diretamente. Por exemplo, o analito A pode ser precipitado com excesso do reagente R. O produto é filtrado, e o excesso de R é removido por lavagem. A seguir, AR é dissolvido em uma nova solução e R pode ser titulado.

titulação por precipitação Aquela em que o analito forma um precipitado com o titulante.

titulação redox Titulação em que a reação entre o analito e o titulante é uma reação de oxidação-redução.

titulação termométrica Aquela em que a temperatura é medida para determinar o ponto final. A maioria das reações de titulação são exotérmicas, de modo que a temperatura aumenta durante a reação e subitamente para de aumentar quando se atinge o ponto de equivalência.

titulante Substância adicionada ao analito em uma titulação.

título Uma medida de concentração, geralmente definida como quantos miligramas de reagente B reagirão com 1 mL do reagente A. Um mililitro de uma solução de AgNO_3 com um título de 1,28 mg de NaCl/mL será consumido por 1,28 mg de NaCl na reação $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}(s)$. A mesma solução de AgNO_3 possui um título de 0,993 mg de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{mL}$, porque 1 mL de solução de AgNO_3 será consumido por 0,993 mg de KH_2PO_4 para precipitar Ag_3PO_4 .

tolerância Incerteza estabelecida pelo fabricante para a precisão de um dispositivo como uma bureta ou um balão volumétrico. Um frasco de 100 mL com uma tolerância de $\pm 0,08$ mL pode conter 99,92 mL a 100,08 mL e estar dentro da tolerância.

trabalho energia necessária ou energia que é liberada quando um objeto é deslocado de um ponto a outro. A unidade de trabalho é o joule, J.

transferência quantitativa A transferência do conteúdo inteiro de um vaso para outro. Este processo é geralmente acompanhado pela rinsagem do primeiro vaso várias vezes com líquido novo, vertendo-se cada rinsagem para dentro do segundo vaso.

transição eletrônica Aquela na qual um elétron é promovido de um nível de energia para outro.

transição rotacional Ocorre quando uma molécula muda sua energia rotacional.

transição vibracional Ocorre quando uma molécula muda sua energia vibracional.

transistor de efeito de campo Um dispositivo semicondutor no qual o campo elétrico entre a porta e a base controla a corrente entre a fonte e o dreno.

transmitância, T Definida como $T = P/P_0$, onde P_0 é a potência radiante de luz que incide na amostra e P é a potência radiante de luz que emerge do outro lado da amostra.

tratamento sistemático do equilíbrio Um método que usa o balanço de carga, o(s) balanço(s) de massa e o equilíbrio para especificar completamente a composição do sistema.

trocador aniônico Um trocador iônico com grupos carregados positivamente ligados covalentemente ao suporte. Ele pode se ligar a ânions de forma reversível.

trocador catiônico Um trocador iônico com grupos carregados negativamente ligados covalentemente ao suporte. Pode se ligar reversivelmente a cátions.

tubo fotomultiplicador Dispositivo em que o catodo emite elétrons quando atingido pela luz. Os elétrons atingem então uma série de dinodos (placas que são positivas em relação ao catodo), e a cada vez que um dinodo é atingido são liberados mais elétrons. Como resultado disso, mais de 10^6 elétrons podem alcançar o anodo para cada fóton que atinge o catodo.

turbidez A propriedade de espalhamento de luz associada com partículas suspensas em um líquido. Uma solução turva parece nublada.

turbidimetria Uma técnica em que é medida a diminuição da intensidade da luz que se desloca através de uma solução turva (uma solução contendo partículas suspensas). Quanto maior a concentração de partículas suspensas, menos luz é transmitida. Veja o diagrama em *nefelometria*.

validação de método O processo provando que um método analítico é aceitável para os propósitos imaginados.

valor disperso Um dado que fica longe dos outros dados em um conjunto de medidas.

válvula de agulha Válvula com êmbolo cônico que se ajusta dentro de um pequeno orifício para contrair o fluxo.

variação de entalpia, ΔH O calor absorvido ou liberado quando ocorre uma reação à pressão constante.

variância de amostragem O quadrado do desvio-padrão surgindo da heterogeneidade da amostra, e não do procedimento analítico. Para

materiais não homogêneos, são necessárias grandes ou mais porções para diminuir a incerteza da composição devido a variação de uma região da amostra para outra. A variância total é a soma das variâncias da amostragem e da análise.

variância, σ^2 É o quadrado do desvio-padrão.

varredura Na eletroforese capilar, é a migração de uma espécie coletora, tal como uma micela ou um quelante, para concentrar o analito em uma região estreita em frente a espécie coletora migrando.

vazão linear Na cromatografia é a distância por unidade de tempo percorrida pela fase móvel.

vazão volumar Em cromatografia, o volume da fase móvel eluído da coluna por unidade de tempo.

velocidade eletrosmótica A velocidade com que o solvente flui através de uma coluna de eletroforese capilar. Ela é medida adicionando-se uma molécula neutra detectável à amostra. A velocidade eletrosmótica é a distância do injetor até o detector dividida pelo tempo necessário para a molécula neutra alcançar o detector.

verificação de calibração Em uma série de medidas analíticas, uma verificação de calibração é uma análise de uma solução formulada pelo analista para conter uma concentração conhecida do analito. É a verificação do próprio analista de que os procedimentos e os instrumentos estão funcionando corretamente.

viscosidade Resistência ao fluxo em um fluido.

volátil Que evapora facilmente.

volatilização Remoção seletiva de um componente de uma mistura por meio da transformação do componente em uma espécie volátil (de baixo ponto de ebulição) e remoção desta por aquecimento, bombeamento ou borbulhamento de um gás na mistura.

volt, V Unidade de diferença potencial elétrico. Se a diferença de potencial entre dois pontos for de um volt, então é necessário um joule de energia para mover um coulomb de carga entre os dois pontos.

voltametria Um método analítico em que é observada a relação entre corrente e potencial durante uma reação eletroquímica.

voltametria cíclica Técnica polarográfica com uma forma de onda triangular. Ambas as correntes, catódica e anódica, são observadas para as reações reversíveis.

voltametria de onda quadrada Uma forma de *voltametria* (medida da corrente contra o potencial em uma célula eletroquímica) em que a forma de onda do potencial consiste em uma onda quadrada superposta sobre uma rampa de potencial escalonada em degraus. A técnica é mais rápida e mais sensível do que a voltametria com outras formas de onda.

voltamograma Um gráfico de corrente contra potencial de eletrodo em uma célula eletroquímica.

voltímetro Dispositivo para medir a diferença de potencial elétrico. Veja também *potenciômetro*.

volume de retenção, V_r Volume de solvente necessário para eluir um soluto de uma coluna cromatográfica.

volume extra É o volume na cromatografia entre o ponto de mistura dos solventes e o início da coluna.

volume extracoluna Veja *volume morto*.

volume morto Volume de um sistema de cromatografia (não incluindo a coluna) entre o ponto de injeção e o ponto de detecção. Também chamado de *volume extra coluna*.

volume morto, V_0 O volume da fase móvel fora das partículas de gel em uma coluna cromatográfica de exclusão molecular.

volume percentual, % v/v Definido como (volume de soluto/volume de solução) $\times 100$.

watt, W Unidade de potência no SI, é igual ao fluxo de energia de um joule por segundo. Quando uma corrente elétrica de um ampère flui por uma diferença de potencial de um volt, a potência é de um watt.

zwitterion Uma molécula com uma carga positiva localizada em uma posição e uma carga negativa localizada em outra posição.

Se a é o logaritmo de n na base 10 ($a = \log n$), então $n = 10^a$. Em uma calculadora, você determina o logaritmo de um número pressionando o botão “log”. Se você souber que $a = \log n$ e quiser determinar n , use o botão “antilog” ou eleve 10 à potência a :

$$a = \log n$$

$$10^a = 10^{\log n} = n (\Rightarrow n = \text{antilog } a)$$

Os logaritmos naturais (ln) são baseados no número e ($\approx 2,718\,281\dots$) em vez de 10:

$$b = \ln n$$

$$e^b = e^{\ln n} = n$$

Em uma calculadora, você determina o ln de n com o botão “ln”. Para determinar n quando você souber que $b = \ln n$, use a tecla e^x .

Apresentamos a seguir algumas propriedades úteis para se conhecer:

$$\log(a \cdot b) = \log a + \log b \quad \log 10^a = a$$

$$\log\left(\frac{a}{b}\right) = \log a - \log b \quad a^b \cdot a^c = a^{(b+c)}$$

$$\log(a^b) = b \log a \quad \frac{a^b}{a^c} = a^{(b-c)}$$

Problemas

Teste o seu conhecimento simplificando cada uma das expressões a seguir tanto quanto possível:

- | | | |
|--------------------|------------------------|------------------------------------|
| (a) $e^{\ln a}$ | (e) $e^{-\ln a^3}$ | (i) $\log(10^{a^2-b})$ |
| (b) $10^{\log a}$ | (f) $e^{\ln a^{-3}}$ | (j) $\log(2a^3 10^{b^2})$ |
| (c) $\log 10^a$ | (g) $\log(10^{1/a^3})$ | (k) $e^{(a + \ln b)}$ |
| (d) $10^{-\log a}$ | (h) $\log(10^{-a^2})$ | (l) $10^{[(\log 3) - (4 \log 2)]}$ |

Resolvendo uma equação logarítmica: Ao se trabalhar com as equações de Nernst e de Henderson-Hasselbalch, precisaremos resolver equações do tipo

$$a = b - c \log \frac{d}{gx}$$

para a variável, x . Primeiro, isolamos o termo logarítmico:

$$\log \frac{d}{gx} = \frac{(b-a)}{c}$$

A seguir, elevamos 10 ao valor de cada lado da equação:

$$10^{\log(d/gx)} = 10^{(b-a)/c}$$

Porém, $10^{\log(d/gx)}$ é igual a d/gx , de modo que

$$\frac{d}{gx} = 10^{(b-a)/c} \Rightarrow x = \frac{d}{g 10^{(b-a)/c}}$$

Conversão entre $\ln x$ e $\log x$: A relação entre eles é obtida escrevendo-se $x = 10^{\log x}$ e aplicando ln em ambos os lados da igualdade:

$$\ln x = \ln(10^{\log x}) = (\log x)(\ln 10)$$

pois $\ln a^b = b \ln a$.

Respostas

- | | | | |
|---------|-------------|---------------|------------------------|
| (a) a | (d) $1/a$ | (g) $1/a^3$ | (j) $b^2 + \log(2a^3)$ |
| (b) a | (e) $1/a^3$ | (h) $-a^2$ | (k) be^a |
| (c) a | (f) $1/a^3$ | (i) $a^2 - b$ | (l) $3/16$ |

A forma geral da equação de uma reta é

$$y = mx + b$$

em que $m = \text{coeficiente angular} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$

$b = \text{interseção com o eixo } y$

O significado do coeficiente angular e da interseção está ilustrado na Figura B-1.

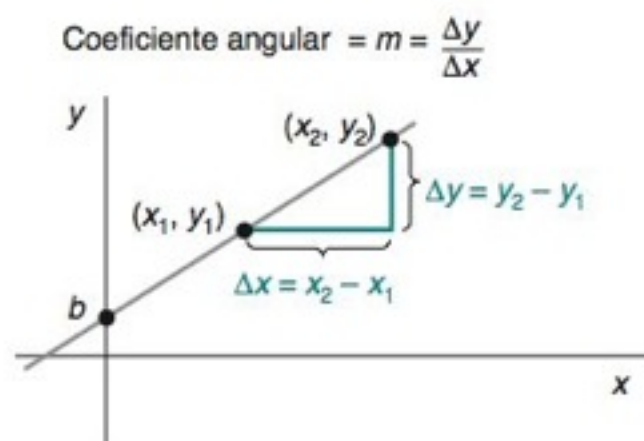


FIGURA B-1 Parâmetros de uma reta.

Se você conhecer dois pontos $[(x_1, y_1) \text{ e } (x_2, y_2)]$ que se localizam sobre a reta, pode obter a equação da reta com base em que o coeficiente angular é o mesmo para qualquer par de pontos sobre a reta. Chamando um ponto qualquer sobre a reta de (x, y) , podemos escrever

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = m \quad \text{B-1}$$

que pode ser rearranjada na forma

$$y - y_1 = \left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \right) (x - x_1)$$

$$y = \underbrace{\left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \right)}_m x + \underbrace{y_1 - \left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \right) x_1}_b$$

Quando você tem uma série de pontos experimentais que devem se localizar sobre uma reta, a melhor reta é obtida geralmente pelo método dos mínimos quadrados, descrito no Capítulo 4. Este método fornece diretamente o coeficiente angular e a interseção. Se, ao contrário, você desejar traçar a “melhor” reta “no olho”, pode obter a equação da reta selecionando dois pontos *que se localizem sobre a reta* e aplicando a Equação B-1.

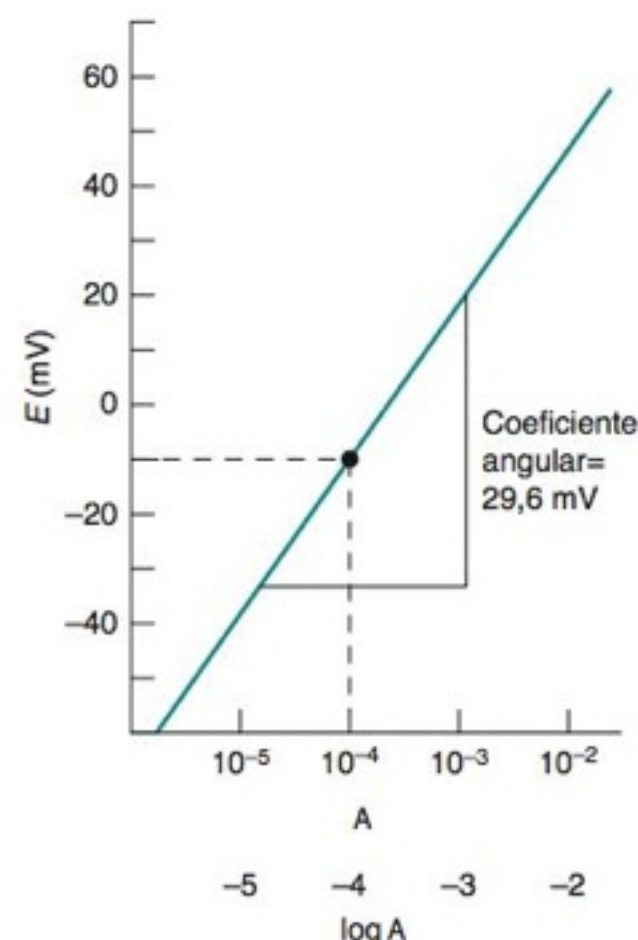


FIGURA B-2 Um gráfico linear no qual um eixo é uma função logarítmica.

Às vezes você é apresentado com um gráfico linear em que x e/ou y são funções não lineares. Um exemplo é mostrado na Figura B-2, na qual o potencial de um eletrodo é expresso como uma função da atividade do analito. Sabendo que o coeficiente angular é 29,6 mV e que a reta passa pelo ponto $(\mathcal{A} = 10^{-4}, E = -10,2)$, obtenha a equação da reta. Para fazer isso, observe inicialmente que o eixo y é linear, mas o eixo x é *logarítmico*. Ou seja, a função E contra \mathcal{A} não é linear, mas E contra $\log \mathcal{A}$ é linear. Portanto, a forma da reta deve ser

$$E = (29,6) \log \mathcal{A} + b$$

\uparrow \uparrow \uparrow
 y m x

Para determinar b , usamos na Equação B-1 as coordenadas de um ponto conhecido:

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{E - E_1}{\log \mathcal{A} - \log \mathcal{A}_1} = \frac{E - (-10,2)}{\log \mathcal{A} - \log (10^{-4})} = m = 29,6$$

ou

$$E + 10,2 = 29,6 \log \mathcal{A} + (29,6)(4)$$

$$E (\text{mV}) = 29,6 (\text{mV}) \log \mathcal{A} + 108,2 (\text{mV})$$

As regras dadas para a propagação da incerteza na Tabela 3-1 são casos especiais de uma fórmula geral. Suponha que você deseje calcular a função F de várias grandezas experimentais, x, y, z, \dots . Se os erros (e_x, e_y, e_z, \dots) em x, y, z, \dots são pequenos, aleatórios e independentes uns dos outros, então a incerteza e_F na função F é aproximadamente:

$$e_F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 e_x^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 e_y^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 e_z^2 + \dots} \quad (\text{C-1})$$

As grandezas entre parênteses são as derivadas parciais, que são calculadas da mesma maneira que as derivadas comuns, exceto que todas menos uma variável são tratadas como constantes. Por exemplo, se $F = 3xy^2$, então $\partial F/\partial x = 3y^2$ e $\partial F/\partial y = (3x)(2y) = 6xy$.

Como um exemplo da utilidade da Equação C-1, vamos determinar a incerteza na função

$$F = x^y = (2,00 \pm 0,02)^{3,00 \pm 0,09}$$

As derivadas parciais são

$$\frac{\partial F}{\partial x} = yx^{y-1} \quad \frac{\partial F}{\partial y} = x^y \ln x$$

Levando esses resultados na Equação C-1, temos

$$\begin{aligned} e_F &= \sqrt{(yx^{y-1})^2 e_x^2 + (x^y \ln x)^2 e_y^2} \\ &= \sqrt{y^2 x^{2y-2} e_x^2 + x^{2y} (\ln x)^2 e_y^2} \\ &= \sqrt{y^2 x^{2y} \left(\frac{e_x}{x}\right)^2 + x^{2y} (\ln x)^2 e_y^2} \end{aligned}$$

Multiplicando e dividindo o segundo termo por y^2 , podemos reorganizar o resultado anterior para uma forma mais agradável:

$$e_F = \sqrt{y^2 x^{2y} \left(\frac{e_x}{x}\right)^2 + y^2 x^{2y} (\ln x)^2 \left(\frac{e_y}{y}\right)^2}$$

Removendo $\sqrt{y^2 x^{2y}} = yF$ de ambos os termos, temos

$$e_F = yF \sqrt{\left(\frac{e_x}{x}\right)^2 + (\ln x)^2 \left(\frac{e_y}{y}\right)^2}$$

Agora está fácil. Desconsiderando a incerteza por um momento, sabemos que $F = 2,00^{3,00} = 8,00$? A incerteza é obtida da equação anterior:

$$e_F = 3,00 \cdot 8,00 \sqrt{\left(\frac{0,02}{2,00}\right)^2 + (\ln 2,00)^2 \left(\frac{0,09}{3,00}\right)^2} = 0,55$$

As respostas razoáveis são $F = 8,00 \pm 0,55$ ou $8,0 \pm 0,6$.

*Uma receita numérica para a avaliação da Equação C-1 com uma planilha é dada por R. de Levie, *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 534.

Exercícios

C-1. Verifique os seguintes cálculos.

- (a) $2,36^{4,39 \pm 0,08} = 43,4 \pm 3,0$
 (b) $(2,36 \pm 0,06)^{4,39 \pm 0,08} = 43,4 \pm 5,7$

C-2. Para $F = \sin(2\pi xy)$, mostre que

$$e_F = 2\pi xy \cos(2\pi xy) \sqrt{\left(\frac{e_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{e_y}{y}\right)^2}$$

Covariância na Propagação da Incerteza

A Equação C-1 presume que os erros em x, y e z são independentes uns dos outros. Um caso comum em que isso não é verdade é quando usamos o coeficiente e a interseção obtidos pelo método dos mínimos quadrados para calcular uma nova quantidade, tal como o valor de x a partir de um valor observado de y . Em geral, as incertezas no coeficiente angular e na interseção estão correlacionadas, de modo que os erros não são independentes.

Vamos restringir nossa atenção a uma função, F , dos dois parâmetros experimentais, m e b , cujas incertezas são s_m e s_b . Se as incertezas estão correlacionadas, a equação para propagação da incerteza é**

$$e_F = \sqrt{\underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)^2 s_m^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial b}\right)^2 s_b^2}_{\text{Termos da variância a partir da Equação C-1}} + \underbrace{2 \left(\frac{\partial F}{\partial m}\right) \left(\frac{\partial F}{\partial b}\right) s_{mb}}_{\text{Covariância para a correlação de } m \text{ e } b}} \quad (\text{C-2})$$

O último termo na Equação C-2 reflete o fato de que as incertezas em m e em b não são independentes entre si. A grandeza s_{mb} é a *covariância* e pode ser uma grandeza positiva ou negativa.

Na análise de mínimos quadrados, a variância e a covariância são***

Variância:

$$s_m^2 = \frac{s_y^2 n}{D} \quad s_b^2 = \frac{s_y^2 \sum (x_i^2)}{D} \quad (\text{Equações 4-21 e 4-22})$$

Covariância:

$$s_{mb} = \frac{-s_y^2 \sum (x_i)}{D} \quad (\text{C-3})$$

onde s_y^2 é o quadrado da Equação 4-20, D é dado pela Equação 4-18 e n é o número de pontos.

** E. F. Meyer, *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 1339.

*** C. Salter, *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 1239.

(Continua)

EXEMPLO Determinação da Interseção em x

Para a reta $y = mx + b$, a interseção em x ocorre quando $y = 0$ ou $x = -b/m$. Vamos representar a interseção em x como a função $F = -b/m$. Determine a interseção em x e a sua incerteza para a reta obtida por mínimos quadrados na Figura 4-11.

Solução As seguintes grandezas são calculadas na Seção 4-7:

$$m = 0,615\,38 \quad s_m^2 = 0,002\,958\,6 \quad s_y^2 = 0,038\,462 \quad \sum(x_i) = 14$$

$$b = 1,346\,15 \quad s_b^2 = 0,045\,859 \quad D = 52$$

Portanto, a covariância na Equação C-3 é

$$s_{mb} = \frac{-s_y^2 \sum(x_i)}{D} = \frac{-(0,038\,462)(14)}{52} = -0,010\,355$$

A interseção com o eixo x é $F = -b/m = -(1,346\,15)/(0,615\,38) = -2,187\,5$.

Para determinar a incerteza em F , usamos a Equação C-2. As derivadas em C-2 são

$$\frac{\partial F}{\partial m} = \frac{\partial(-b/m)}{\partial m} = \frac{b}{m^2} = \frac{1,346\,15}{0,615\,38^2} = 3,554\,7$$

$$\frac{\partial F}{\partial b} = \frac{\partial(-b/m)}{\partial b} = \frac{-1}{m} = \frac{-1}{0,615\,38} = -1,625\,0$$

Agora podemos avaliar a incerteza com a Equação C-2:

$$\begin{aligned} e_F &= \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)^2 s_m^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + 2\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)\left(\frac{\partial F}{\partial b}\right)s_{mb}} \\ &= \sqrt{(3,554\,7)^2(0,002\,958\,6) + (-1,625\,0)^2(0,045\,859) + 2(3,554\,7)(-1,625\,0)(-0,010\,355)} \\ &= 0,527\,36 \end{aligned}$$

A resposta final pode agora ser escrita com um número razoável de algarismos:

$$F = -2,187\,5 \pm 0,527\,36 = -2,19 \pm 0,5_3$$

Se tivéssemos usado a Equação C-1 e ignorado o termo de covariância na Equação C-2, teríamos calculado uma incerteza de $\pm 0,4_0$.

Para aprender como calcular a variância e a covariância e ver como incluir fatores de peso no ajuste da curva por mínimos quadrados, veja J. Tellinghuisen, "Understanding Least Squares Through Monte Carlo Calculations", *J. Chem. Ed.* **2005**, 82, 157.

O *número de oxidação*, ou *estado de oxidação*, é um sistema de contabilidade usado para rastrear o número de elétrons formalmente associados com um elemento em particular. O número de oxidação indica quantos elétrons foram dados ou recebidos por um átomo neutro quando ele forma um composto. Como os números de oxidação não possuem um significado físico real, eles são um tanto arbitrários, e nem todos os químicos assinalam o mesmo número de oxidação para um determinado elemento em um composto pouco comum. Entretanto, existem algumas regras gerais que proporcionam um ponto de partida útil.

1. O número de oxidação de um elemento por si só — por exemplo, $\text{Cu}(s)$ ou $\text{Cl}_2(g)$ — é 0.
2. O número de oxidação do H é quase sempre +1, exceto nos hidretos metálicos — por exemplo, NaH — em que o H é -1.
3. O número de oxidação do oxigênio é quase sempre -2. As únicas exceções comuns são os peróxidos, em que dois átomos de oxigênio estão ligados e cada um possui um número de oxidação de -1. Dois exemplos são o peróxido de hidrogênio ($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$) e seu ânion ($\text{H}-\text{O}-\text{O}^-$). O número de oxidação do oxigênio no gás O_2 é, naturalmente, 0.
4. Os metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) quase sempre têm um número de oxidação +1. Os metais alcalino-terrosos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) quase sempre estão no estado de oxidação +2.
5. Os halogênios (F, Cl, Br, I) estão geralmente no estado de oxidação -1. As exceções ocorrem quando dois halogênios diferentes estão ligados um ao outro ou quando um halogênio está ligado a mais de um átomo. Quando halogênios diferentes estão ligados uns aos outros, assinalamos o número de oxidação -1 ao halogênio mais eletronegativo.

A soma dos números de oxidação de cada átomo em uma molécula tem que ser igual à carga da molécula. Na H_2O , por exemplo, temos

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ hidrogênios} & = & 2(+1) = +2 \\ \text{oxigênio} & = & -2 \\ \text{carga líquida} & = & 0 \end{array}$$

No SO_4^{2-} , o enxofre deve ter um número de oxidação de +6, de forma que a soma dos números de oxidação seja -2:

$$\begin{array}{rcl} \text{oxigênio} & = & 4(-2) = -8 \\ \text{enxofre} & = & +6 \\ \text{carga líquida} & = & -2 \end{array}$$

No benzeno (C_6H_6), o número de oxidação de cada carbono tem que ser -1 se o hidrogênio tiver o número +1. No ciclo-hexano (C_6H_{12}), o número de oxidação de cada carbono tem que ser -2, pela mesma razão. Os carbonos no benzeno estão em um estado de oxidação maior do que os do ciclo-hexano.

O número de oxidação do iodo no ICl_2 é +1. Isso não é comum, pois os halogênios são geralmente -1. Contudo, como o cloro é mais eletronegativo do que o iodo, consideramos o Cl como -1, forçando desse modo o I a ser +1.

O número de oxidação do As no As_2S_3 é +3, e o valor para S é -2. Isso é arbitrário, mas razoável. Como o S é mais eletronegativo do que o As, fazemos o S negativo e o As positivo; e, já que o S está na mesma família do oxigênio, que geralmente é -2, consideramos o S como -2, deixando dessa forma o As como +3.

O número de oxidação do S no $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (tetrationato) é +2,5. O estado de oxidação fracionário ocorre porque seis átomos de O contribuem com -12. Como a carga é -2, os quatro átomos de S têm que contribuir com +10. O número de oxidação médio do S tem que ser $+\frac{10}{4} = 2,5$.

O número de oxidação do Fe no $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ é +3. Para fazer essa consideração, reconhecemos primeiro o cianeto (CN^-) como um íon comum que possui uma carga -1. Seis íons cianeto dão -6, e três íons potássio (K^+) dão +3. Portanto, o Fe deve ter um número de oxidação de +3 para que a fórmula global seja neutra. Nessa abordagem, não é

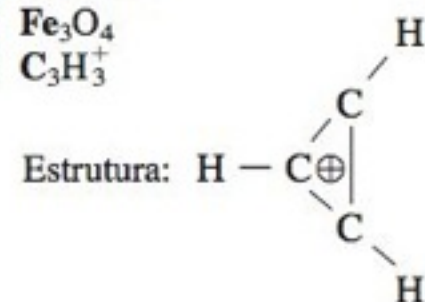
necessário assinalar os números de oxidação do carbono e do nitrogênio individualmente, uma vez que reconhecemos que a carga do CN é -1.

Problemas

As respostas são fornecidas no fim deste apêndice.

D-1. Escreva o estado de oxidação do átomo em negrito em cada uma das seguintes espécies.

- | | |
|--|---|
| (a) AgBr | (n) ClO_2^- |
| (b) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | (o) $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ |
| (c) SeF_6 | (p) N_2 |
| (d) HS_2O_3^- | (q) NH_4^+ |
| (e) HO_2 | (r) N_2H_5^+ |
| (f) NO | (s) HAsO_3^{2-} |
| (g) Cr^{3+} | (t) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (o grupo CO é neutro) |
| (h) MnO_2 | (u) $(\text{CH}_3)_4\text{Li}_4$ |
| (i) $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ | (v) P_4O_{10} |
| (j) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | (w) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) |
| (k) ClO^- | (x) $\text{VO}(\text{SO}_4)$ |
| (l) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ | (y) Fe_3O_4 |
| (m) ClO_2 | (z) C_3H_3^+ |



D-2. Identifique o agente oxidante e o agente redutor no lado esquerdo de cada uma das seguintes reações.

- (a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{Sn}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Sn}^{4+} + 7\text{H}_2\text{O}$
 (b) $4\text{I}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

- (c) $5\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{CH}_3\text{COH} + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
 (d) $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH} + 2\text{IO}_4^- \rightarrow$

Glicerol

Formaldeído

$2\text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{HCO}_2\text{H} + 2\text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

ácido fórmico

- (e) $\text{C}_8\text{H}_8 + 2\text{Na} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_8^{2-} + 2\text{Na}^+$

C_8H_8 é o ciclo-octatetraeno com a estrutura



- (f) $\text{I}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOI} + \text{I}^-$
 ~ cido hipoiodoso

Balanceamento de Reações Redox

Para balancear uma reação envolvendo oxidação e redução, temos que inicialmente identificar que elemento é oxidado e que elemento é reduzido. Em seguida, dividimos a reação global em duas *meias-reações* imaginárias, uma envolvendo somente a oxidação e a outra envolvendo apenas a redução. Embora os elétrons livres nunca apareçam em uma reação global balanceada, eles aparecem nas meias-reações balanceadas. Se estivermos lidando com soluções aquosas, iremos balancear cada meia-reação, usando H_2O e H^+ ou OH^- , conforme necessário. Uma reação é balanceada quando o número de átomos de cada elemento é o mesmo em ambos os lados e a carga resultante é a mesma em ambos os lados.*

*Um método completamente diferente para o balanceamento de equações redox complexas por inspeção foi descrito por D. Kolb, *J. Chem. Ed.* **1981**, 58, 642. Para alguns problemas desafiadores de balanceamento de equações redox, veja R. Stout, *J. Chem. Ed.* **1995**, 72, 1125.

(Continua)

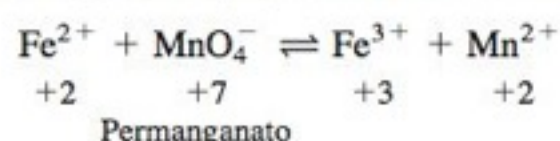
Soluções Ácidas

Eis aqui as etapas que devemos seguir:

1. Assinale os números de oxidação dos elementos que são oxidados ou reduzidos.
2. Divida a reação em duas meias-reações, uma envolvendo oxidação e a outra redução.
3. Para cada meia-reação, faça o balanço do número de átomos que são oxidados e reduzidos.
4. Faça o balanço dos elétrons envolvidos na variação do número de oxidação adicionando elétrons a um lado de cada meia-reação.
5. Faça o balanço dos átomos de oxigênio adicionando H_2O a um lado de cada meia-reação.
6. Faça o balanço dos átomos de H adicionando H^+ a um lado de cada meia-reação.
7. Multiplique cada meia-reação pelo número de elétrons da outra meia-reação, de forma que o número de elétrons de cada lado da reação global seja cancelado. A seguir, some as duas meias-reações e simplifique até os menores coeficientes inteiros.

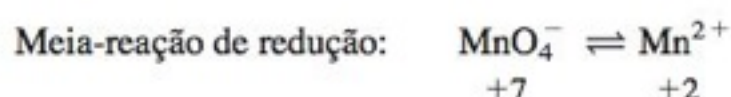
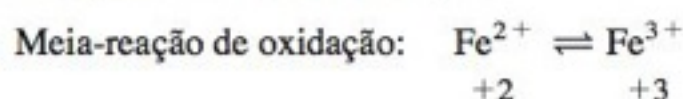
EXEMPLO Balanceamento de uma Equação Redox

Faça o balanço da seguinte equação usando H^+ , mas não OH^- :

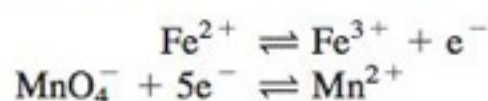


Solução

1. Assinale os números de oxidação. Eles são assinalados para o Fe e o Mn em cada espécie na reação anterior
2. Divida a reação em duas meias-reações.



3. Faça o balanço dos átomos que são oxidados ou reduzidos. Como há apenas um Fe ou um Mn em cada espécie, em cada lado da equação, os átomos de Fe ou Mn já estão balanceados.
4. Faça o balanço dos elétrons. Os elétrons são adicionados para levar em conta a variação em cada estado de oxidação.



No segundo caso, necessitamos de $5e^-$ no lado esquerdo para o Mn mudar de +7 para +2.

5. Faça o balanço dos átomos de oxigênio. Não existem átomos de oxigênio na meia-reação do Fe. Existem quatro átomos de oxigênio no lado esquerdo da reação do Mn, de modo que adicionamos quatro moléculas de H_2O no lado direito:

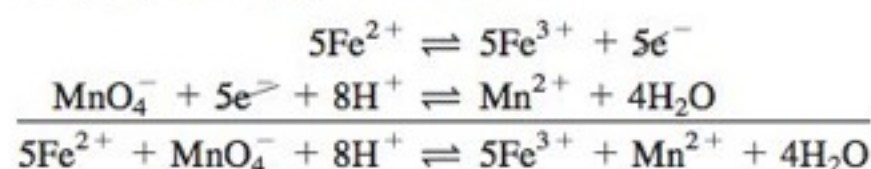


6. Faça o balanço dos átomos de hidrogênio. A equação do Fe já está balanceada. A equação do Mn precisa de $8H^+$ na esquerda



Neste ponto, cada meia-reação tem que estar completamente balanceada (mesmo número de átomos e de carga em cada lado), ou você cometeu um erro.

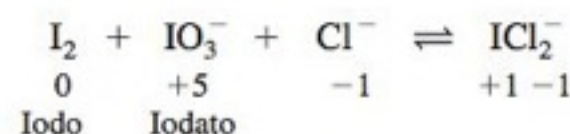
7. Multiplique e some as reações. Multiplicamos a equação do Fe por 5 e a equação do Mn por 1 e somamos:



A carga total em cada lado é +17, e encontramos o mesmo número de átomos de cada elemento em cada lado. A equação está balanceada.

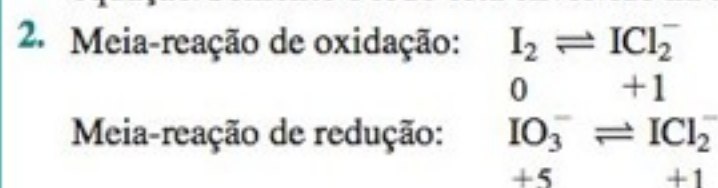
EXEMPLO Desproporcionamento Invertida

Agora tentemos a próxima reação, que representa o inverso de uma desproporcionamento. (Em uma desproporcionamento, um elemento em um estado de oxidação reage para dar o mesmo elemento em estados de oxidação maiores e menores.)

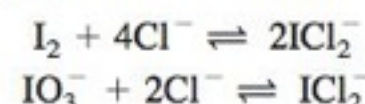


Solução

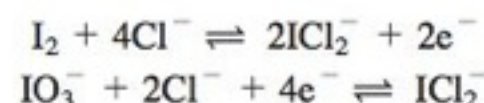
1. Os números de oxidação estão assinalados anteriormente. Observe que o cloro tem um número de oxidação -1 em ambos os lados da equação. Somente o iodo está envolvido na transferência de elétrons.



3. Precisamos balancear os átomos de I na primeira reação e adicionar Cl^- a cada reação para balancear o Cl.

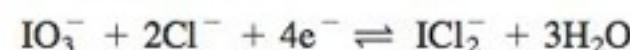


4. Agora some os elétrons a cada uma.

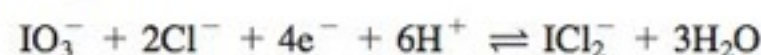


A primeira reação precisa de $2e^-$, pois existem dois átomos de I, cada um dos quais muda de 0 para +1.

5. A segunda reação necessita de $3H_2O$ no lado direito para balancear os átomos de oxigênio.

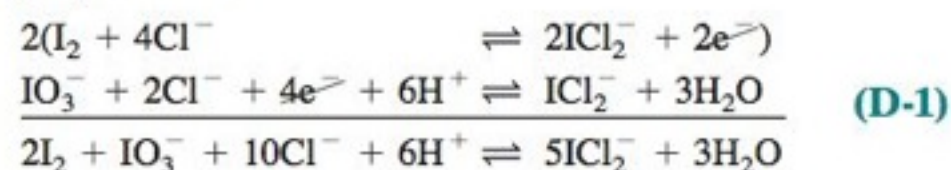


6. A primeira reação está balanceada, mas a segunda precisa de $6H^+$ no lado esquerdo.



Para uma verificação, a carga em cada lado dessa meia-reação é -1, e todos os átomos estão balanceados.

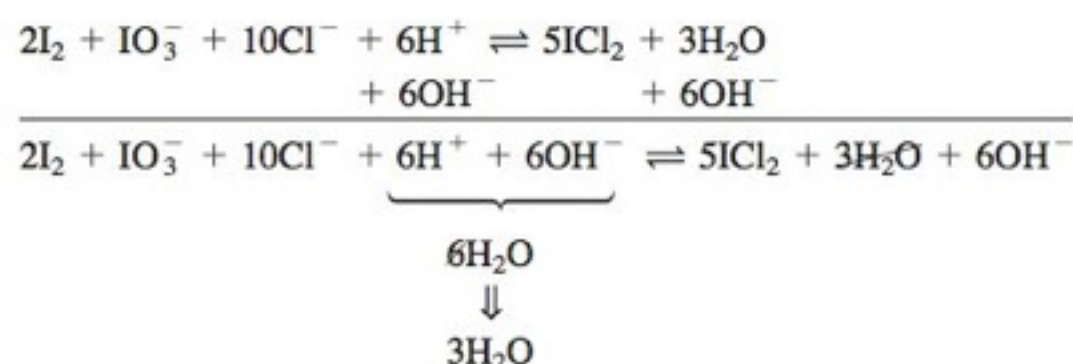
7. Multiplique e some.



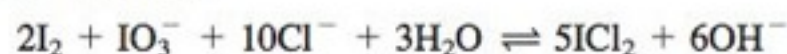
Multiplicamos a primeira reação por 2, de modo que existe o mesmo número de elétrons em cada meia-reação. Você podia ter multiplicado a primeira reação por 4 e a segunda por 2, mas assim todos os coeficientes simplesmente dobrariam. Normalmente escrevemos os menores coeficientes.

Soluções Básicas

O método que várias pessoas preferem para as soluções básicas é o de balancear a equação primeiro pelo H^+ . A resposta pode então ser convertida para uma em que seja usado o OH^- . Isso é feito pela adição de um número de íons hidróxido em cada lado da equação, igual ao número de íons H^+ que aparecem na equação. Por exemplo, para balancear a Equação D-1 com OH^- em vez de H^+ , procedemos da seguinte maneira:



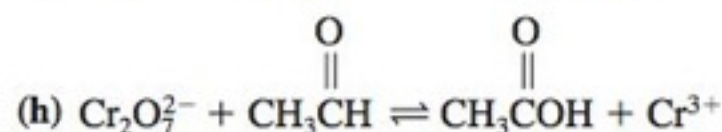
Percebendo que $6\text{H}^+ + 6\text{OH}^- = 6\text{H}_2\text{O}$, e cancelando $3\text{H}_2\text{O}$ em cada lado, temos o resultado final:



Problemas

D-3. Faça o balanço das seguintes reações usando H^+ , mas não OH^- .

- (a) $\text{Fe}^{3+} + \text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Hg}^{2+}$
 (b) $\text{Ag} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}$
 (c) $\text{VO}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{Sn}^{4+}$
 (d) $\text{SeO}_4^{2-} + \text{Hg} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
 (e) $\text{CuS} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}$
 (f) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
 (g) $\text{ClO}_3^- + \text{As}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$



- (i) $\text{MnO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + \text{MnO}_4^-$
 (j) $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}^{2+} + \text{S}_8 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{CaS}_2\text{O}_3$
 (k) $\text{ClO}_3^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{O}_2$

D-4. Faça o balanço das seguintes reações usando OH^- , mas não H^+ .

- (a) $\text{PbO}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{Pb}(\text{OH})_3^-$
 (b) $\text{HNO}_2 + \text{SbO}^+ \rightleftharpoons \text{NO} + \text{Sb}_2\text{O}_5$
 (c) $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CN}^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{S} + \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{OH}^-$
 (d) $\text{HO}_2^- + \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{OH}^-$
 (e) $\text{ClO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^-$
 (f) $\text{WO}_3^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-} + \text{OH}^-$
 (g) $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{CN})_6^{4-} + (\text{CN})_2$
 (h) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
 (i) $\text{BH}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2$
 (j) $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Hg} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{CN})_6^{4-} + \text{Hg}(\text{CN})_2$

- (k) $\text{MnO}_4^- + \text{HCCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{CO}_2^-)_2 + \text{MnO}_2$
 (l) $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14} + \text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{VO}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_2^- + \text{K}^+$

Respostas

- D-1.** (a) +1 (i) +2 (r) -2
 (b) +2 (j) +3 (s) +3
 (c) +6 (k) +1 (t) 0
 (d) +2 (l) +2 (u) -4
 (e) $-\frac{1}{2}$ (m) +4 (v) +5
 (f) +2 (n) +3 (w) -2
 (g) +3 (o) +2 (x) +4
 (h) +4 (p) 0 (y) +8/3
 (q) -3 (z) -2/3

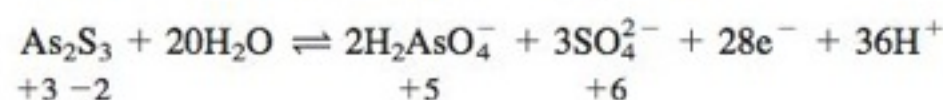
D-2.	Agente oxidante	Agente redutor
(a)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Sn^{2+}
(b)	O_2	I^-

- (c) MnO_4^- CH_3CHO
 (d) IO_4^- Glicerol
 (e) C_6H_8 Na
 (f) I_2 I_2

A reação (f) é chamada de reação de *desproporcionamento*, pois um elemento em um estado de oxidação é transformado em dois estados de oxidação diferentes — um maior e outro menor do que o estado de oxidação original.

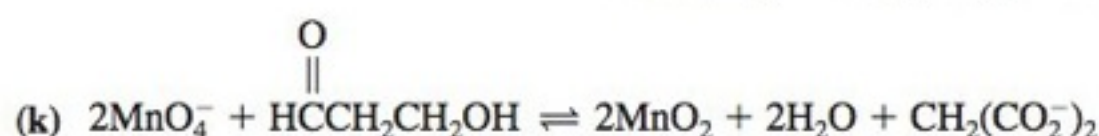
- D-3.** (a) $2\text{Fe}^{3+} + \text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{Hg}^{2+}$
 (b) $3\text{Ag} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 (c) $4\text{H}^+ + 2\text{VO}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{V}^{3+} + \text{Sn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 (d) $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- + \text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 (e) $3\text{CuS} + 8\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Cu}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
 (f) $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$
 (g) $14\text{ClO}_3^- + 3\text{As}_2\text{S}_3 + 18\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 14\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 9\text{SO}_4^{2-} + 24\text{H}^+$
 (h) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{CH}_3\text{CHO} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 4\text{H}_2\text{O}$
 (i) $4\text{H}^+ + 3\text{MnO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$
 (j) $2\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 3\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{2}\text{S}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Hg}_2^{2+} + 3\text{CaS}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+$
 (k) $2\text{H}^+ + 2\text{ClO}_3^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \frac{5}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

A meia-reação balanceada para o As_2S_3 em (g) é



Como o As_2S_3 é um composto único, devemos considerar as reações $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ e $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ juntas. A carga resultante no número de oxidação para os *dois* átomos de As é $2(5 - 3) = +4$. A variação resultante no número de oxidação para os *três* átomos de S é $3[6 - (-2)] = +24$. Portanto, $24 + 4 = 28\text{e}^-$ estão envolvidos na meia-reação.

- D-4.** (a) $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + \text{PbO}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_3^- + \text{ClO}^-$
 (b) $4\text{HNO}_2 + 2\text{SbO}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 4\text{NO} + \text{Sb}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$
 (c) $\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{CN}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{OH}^-$
 (d) $2\text{HO}_2^- + \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
 (e) $2\text{ClO}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
 (f) $12\text{WO}_3^- + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-} + 2\text{OH}^-$
 (g) $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 14\text{CN}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-} + (\text{CN})_2 + 6\text{OH}^-$
 (h) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$
 (i) $\text{BH}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{H}_2 + \text{OH}^-$
 (j) $3\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Hg} + 14\text{CN}^- \rightleftharpoons 2\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-} + \text{Hg}(\text{CN})_2 + 6\text{OH}^-$



Para (k), a meia-reação orgânica é $8\text{OH}^- + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-} + 6\text{e}^- + 6\text{H}_2\text{O}$.

- (l) $32\text{H}_2\text{O} + 8\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14} + 5\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH} \rightleftharpoons 40\text{VO}(\text{OH})_2 + 15\text{HCO}_2^- + 9\text{OH}^- + 24\text{K}^+$
 Para (l), as duas meias-reações são $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14} + 9\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 5\text{VO}(\text{OH})_2 + 8\text{OH}^- + 3\text{K}^+$ e $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 11\text{OH}^- \rightleftharpoons 3\text{HCO}_2^- + 8\text{e}^- + 8\text{H}_2\text{O}$.

A *normalidade*, N , de um reagente redox é n vezes a molaridade, onde n é o número de elétrons doados ou recebidos pela espécie em uma reação química.

$$N = nM \quad (\text{E-1})$$

Por exemplo, na meia-reação



a normalidade do íon permanganato é cinco vezes a sua molaridade, pois cada MnO_4^- recebe 5e^- . Se a molaridade do permanganato é igual a $0,1\text{ M}$, a normalidade para a reação



é $5 \times 0,1 = 0,5\text{ N}$ (leia-se “0,5 normal”). Nesta reação, cada íon Fe^{2+} doa um elétron. A normalidade do íon ferroso é *igual* à molaridade do íon ferroso, embora existam cinco íons ferrosos para balancear a equação.

Na meia-reação

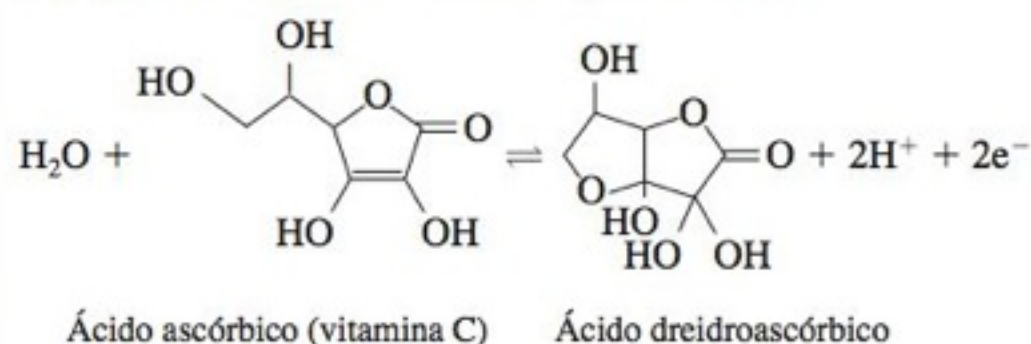


cada íon MnO_4^- aceita somente *três* elétrons. A normalidade do permanganato para essa reação é igual a três vezes a molaridade do permanganato. Uma solução de permanganato $0,06\text{ N}$ para essa reação contém MnO_4^- $0,02\text{ M}$.

A normalidade de uma solução é um enunciado do número de mols das “unidades reagentes” por litro. Um mol de unidade reagente é chamado de um *equivalente*. Portanto, as unidades de normalidade são equivalentes por litro (equiv/L). Para reagentes redox, *um equivalente é a quantidade de substância que pode doar ou receber um elétron*. É possível falar de equivalentes somente em relação a uma determinada meia-reação. Por exemplo, na Reação E-2, existem cinco equivalentes por mol de MnO_4^- ; mas na Reação E-4 existem somente três equivalentes por mol de MnO_4^- . A massa de substância contendo um equivalente é chamada de *equivalente-grama*. A massa fórmula do KMnO_4 é $158,0339$. O equivalente-grama do KMnO_4 para a Reação E-2 é $158,0339/5 = 31,6068\text{ g/equiv}$. O equivalente-grama do KMnO_4 para a Reação E-4 é $158,0339/3 = 52,6780\text{ g/equiv}$.

EXEMPLO Determinação da Normalidade

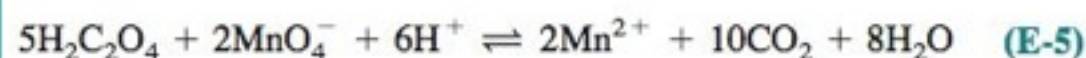
Determine a normalidade de uma solução contendo $6,34\text{ g}$ de ácido ascórbico em $250,0\text{ mL}$ se a meia-reação relevante é



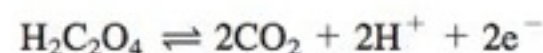
Solução A massa fórmula do ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) é $176,124$. Em $6,34\text{ g}$, existem $(6,34\text{ g})/(176,124\text{ g/mol}) = 3,60 \times 10^{-2}$. Como cada mol contém 2 equivalentes neste exemplo, $6,34\text{ g} = (2\text{ equiv/mol}) (3,60 \times 10^{-2}\text{ mol}) = 7,20 \times 10^{-2}$ equivalentes. A normalidade é $(7,20 \times 10^{-2}\text{ equiv})/(0,2500\text{ L}) = 0,288\text{ N}$.

EXEMPLO Uso da Normalidade

Quantas gramas de oxalato de potássio devem ser dissolvidas em $500,0\text{ mL}$ para se fazer uma solução $0,100\text{ N}$ para a titulação de MnO_4^- ?



Solução Inicialmente é necessário escrever a meia-reação do ácido oxálico:



Está claro que existem dois equivalentes por mol de ácido oxálico. Por isso, uma solução $0,100\text{ N}$ será $0,0500\text{ M}$:

$$\frac{0,100\text{ equiv/L}}{2\text{ equiv/mol}} = 0,0500\text{ mol/L} = 0,0500\text{ M}$$

Portanto, devemos dissolver $(0,0500\text{ mol/L})(0,5000\text{ L}) = 0,0250\text{ mol}$ em $500,0\text{ mL}$. Como a massa fórmula do $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ é $166,216$, devemos usar $(0,0250\text{ mol}) \times (166,216\text{ g/mol}) = 4,15\text{ g}$ de oxalato de potássio.

A utilidade da normalidade na análise volumétrica reside na equação

$$N_1V_1 = N_2V_2 \quad (\text{E-6})$$

em que N_1 é a normalidade do reagente 1, V_1 é o volume do reagente 1, N_2 é a normalidade do reagente 2 e V_2 é o volume do reagente 2. V_1 e V_2 podem ser expressos em qualquer unidade, desde que sejam usadas as mesmas unidades para ambos.

EXEMPLO Determinação da Normalidade

Uma solução contendo $25,0\text{ mL}$ de ácido oxálico precisou de $13,78\text{ mL}$ de KMnO_4 $0,04162\text{ N}$ para a titulação, de acordo com a Reação E-5. Determine a normalidade e a molaridade do ácido oxálico.

Solução Substituindo os valores dados pelo exemplo na Equação E-6, escrevemos

$$N_1(25,0\text{ mL}) = (0,04162\text{ N})(13,78\text{ mL})$$

$$N_1 = 0,02294\text{ equiv/L}$$

Como existem dois equivalentes por mol de ácido oxálico na Reação E-5:

$$M = \frac{N}{n} = \frac{0,02294}{2} = 0,01147\text{ M}$$

A normalidade é usada algumas vezes na química ácido-base ou na troca iônica. Em relação aos ácidos e bases, o equivalente-grama de um reagente é a quantidade que pode ser doada ou recebida por um mol de H^+ . Em relação à troca iônica, o equivalente-grama é a massa de reagente que contém 1 mol de carga.

Fórmula	pK_{ps}	K_{ps}	Fórmula	pK_{ps}	K_{ps}
Azidas: $L = N_3^-$			Cromatos: $L = CrO_4^{2-}$		
CuL	8,31	$4,9 \times 10^{-9}$	BaL	9,67	$2,1 \times 10^{-10}$
AgL	8,56	$2,8 \times 10^{-9}$	CuL	5,44	$3,6 \times 10^{-6}$
Hg ₂ L ₂	9,15	$7,1 \times 10^{-10}$	Ag ₂ L	11,92	$1,2 \times 10^{-12}$
TiL	3,66	$2,2 \times 10^{-4}$	Hg ₂ L	8,70	$2,0 \times 10^{-9}$
PdL ₂ (α)	8,57	$2,7 \times 10^{-9}$	Tl ₂ L	12,01	$9,8 \times 10^{-13}$
Bromatos: $L = BrO_3^-$			Cobalticianetos: $L = Co(CN)_6^{3-}$		
BaL · H ₂ O (f)	5,11	$7,8 \times 10^{-6}$	Ag ₃ L	25,41	$3,9 \times 10^{-26}$
AgL	4,26	$5,5 \times 10^{-5}$	(Hg ₂) ₃ L ₂	36,72	$1,9 \times 10^{-37}$
TiL	3,78	$1,7 \times 10^{-4}$	Cianetos: $L = CN^-$		
PbL ₂	5,10	$7,9 \times 10^{-6}$	AgL	15,66	$2,2 \times 10^{-16}$
Brometos: $L = Br^-$			Hg ₂ L ₂	39,3	5×10^{-40}
CuL	8,3	5×10^{-9}	ZnL ₂ (h)	15,5	3×10^{-16}
AgL	12,30	$5,0 \times 10^{-13}$	Ferrocianetos: $L = Fe(CN)_6^{4-}$		
Hg ₂ L ₂	22,25	$5,6 \times 10^{-23}$	Ag ₄ L	44,07	$8,5 \times 10^{-45}$
TiL	5,44	$3,6 \times 10^{-6}$	Zn ₂ L	15,68	$2,1 \times 10^{-16}$
Hg ₂ L ₂ (f)	18,9	$1,3 \times 10^{-19}$	Cd ₂ L	17,38	$4,2 \times 10^{-18}$
PbL ₂	5,68	$2,1 \times 10^{-6}$	Pb ₂ L	18,02	$9,5 \times 10^{-19}$
Carbonatos: $L = CO_3^{2-}$			Fluoretos: $L = F^-$		
MgL	7,46	$3,5 \times 10^{-8}$	LiL	2,77	$1,7 \times 10^{-3}$
CaL (calcita)	8,35	$4,5 \times 10^{-9}$	MgL ₂	8,13	$7,4 \times 10^{-9}$
CaL (aragonita)	8,22	$6,0 \times 10^{-9}$	CaL ₂	10,50	$3,2 \times 10^{-11}$
SrL	9,03	$9,3 \times 10^{-10}$	SrL ₂	8,58	$2,6 \times 10^{-9}$
BaL	8,30	$5,0 \times 10^{-9}$	BaL ₂	5,82	$1,5 \times 10^{-6}$
Y ₂ L ₃	30,6	$2,5 \times 10^{-31}$	LaL ₃	18,7	2×10^{-19}
La ₂ L ₃	33,4	$4,0 \times 10^{-34}$	ThL ₄	28,3	5×10^{-29}
MnL	9,30	$5,0 \times 10^{-10}$	PbL ₂	7,44	$3,6 \times 10^{-8}$
FeL	10,68	$2,1 \times 10^{-11}$	Hidróxidos: $L = OH^-$		
CoL	9,98	$1,0 \times 10^{-10}$	MgL ₂ (amorfo)	9,2	6×10^{-10}
NiL	6,87	$1,3 \times 10^{-7}$	MgL ₂ (brucita cristalina)	11,15	$7,1 \times 10^{-12}$
CuL	9,63	$2,3 \times 10^{-10}$	CaL ₂	5,19	$6,5 \times 10^{-6}$
Ag ₂ L	11,09	$8,1 \times 10^{-12}$	BaL ₂ · 8H ₂ O	3,6	3×10^{-4}
Hg ₂ L	16,05	$8,9 \times 10^{-17}$	YL ₃	23,2	6×10^{-24}
ZnL	10,00	$1,0 \times 10^{-10}$	LaL ₃	20,7	2×10^{-21}
CdL	13,74	$1,8 \times 10^{-14}$	CeL ₃	21,2	6×10^{-22}
PbL	13,13	$7,4 \times 10^{-14}$	UO ₂ ($\rightleftharpoons U^{4+} + 4OH^-$)	56,2	6×10^{-57}
Cloretos: $L = Cl^-$			UO ₂ L ₂ ($\rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2OH^-$)	22,4	4×10^{-23}
CuL	6,73	$1,9 \times 10^{-7}$	MnL ₂	12,8	$1,6 \times 10^{-13}$
AgL	9,74	$1,8 \times 10^{-10}$	FeL ₂	15,1	$7,9 \times 10^{-16}$
Hg ₂ L ₂	17,91	$1,2 \times 10^{-18}$	CoL ₂	14,9	$1,3 \times 10^{-15}$
TiL	3,74	$1,8 \times 10^{-4}$	NiL ₂	15,2	6×10^{-16}
PbL ₂	4,78	$1,7 \times 10^{-5}$			

NOTA *As representações α, β e γ após algumas fórmulas se referem a determinadas formas cristalinas (que são normalmente identificadas por letras gregas). Os dados para sais, exceto os oxalatos, foram retirados principalmente de A. E. Martell e R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 4 (New York: Plenum Press, 1976). Os dados para os oxalatos são de L. G. Sillén and A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Supplement No. 1* (London: The Chemical Society, Special Publication No. 25, 1971). Outra fonte: R. M. H. Verbeeck et al., *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1922.

As condições são 25°C e força iônica zero, a não ser que outras condições sejam indicadas: (a) 19°C; (b) 20°C; (c) 38°C; (d) 0,1 M; (e) 0,2 M; (f) 0,5 M; (g) 1 M; (h) 3 M; (i) 4 M; (j) 5 M.

(Continua)

Fórmula	pK_{ps}	K_{ps}	Fórmula	pK_{ps}	K_{ps}
CuL_2	19,32	$4,8 \times 10^{-20}$	Fosfatos: $L = PO_4^{3-}$		
V_L	34,4	$4,0 \times 10^{-35}$	$MgHL \cdot 3H_2O (\rightleftharpoons Mg^{2+} + HL^{2-})$	5,78	$1,7 \times 10^{-6}$
CrL_3 (d)	29,8	$1,6 \times 10^{-30}$	$CaHL \cdot 2H_2O (\rightleftharpoons Ca^{2+} + HL^{2-})$	6,58	$2,6 \times 10^{-7}$
FeL_3	38,8	$1,6 \times 10^{-39}$	$SrHL (\rightleftharpoons Sr^{2+} + HL^{2-})$ (b)	6,92	$1,2 \times 10^{-7}$
CoL_3 (a)	44,5	3×10^{-45}	$BaHL (\rightleftharpoons Ba^{2+} + HL^{2-})$ (b)	7,40	$4,0 \times 10^{-8}$
$VO_L (\rightleftharpoons VO^{2+} + 2OH^-)$	23,5	3×10^{-24}	LaL (f)	22,43	$3,7 \times 10^{-23}$
PdL_2	28,5	3×10^{-29}	$Fe_3L_2 \cdot 8H_2O$	36,0	1×10^{-36}
ZnL_2 (amorfo)	15,52	$3,0 \times 10^{-16}$	$FeL \cdot 2H_2O$	26,4	4×10^{-27}
CdL_2 (β)	14,35	$4,5 \times 10^{-15}$	$(VO)_3L_2 (\rightleftharpoons 3VO^{2+} + 2L^{3-})$	25,1	8×10^{-26}
HgO (vermelho) $(\rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^-)$	25,44	$3,6 \times 10^{-26}$	Ag_3L	17,55	$2,8 \times 10^{-18}$
$Cu_2O (\rightleftharpoons 2Cu^+ + 2OH^-)$	29,4	4×10^{-30}	$Hg_2HL (\rightleftharpoons Hg_2^{2+} + HL^{2-})$	12,40	$4,0 \times 10^{-13}$
$Ag_2O (\rightleftharpoons 2Ag^+ + 2OH^-)$	15,42	$3,8 \times 10^{-16}$	$Zn_3L_2 \cdot 4H_2O$	35,3	5×10^{-36}
AuL_3	5,5	3×10^{-6}	Pb_3L_2 (c)	43,53	$3,0 \times 10^{-44}$
AlL_3 (α)	33,5	3×10^{-34}	GaL (g)	21,0	1×10^{-21}
GaL_3 (amorfo)	37	10^{-37}	InL (g)	21,63	$2,3 \times 10^{-22}$
InL_3	36,9	$1,3 \times 10^{-37}$	Sulfatos: $L = SO_4^{2-}$		
$SnO (\rightleftharpoons Sn^{2+} + 2OH^-)$	26,2	6×10^{-27}	CaL	4,62	$2,4 \times 10^{-5}$
PbO (amarelo) $(\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-)$	15,1	8×10^{-16}	SrL	6,50	$3,2 \times 10^{-7}$
PbO (vermelho) $(\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-)$	15,3	5×10^{-16}	BaL	9,96	$1,1 \times 10^{-10}$
Iodatos: $L = IO_3^-$			RaL (b)	10,37	$4,3 \times 10^{-11}$
CaL_2	6,15	$7,1 \times 10^{-7}$	Ag_2L	4,83	$1,5 \times 10^{-5}$
SrL_2	6,48	$3,3 \times 10^{-7}$	Hg_2L	6,13	$7,4 \times 10^{-7}$
BaL_2	8,81	$1,5 \times 10^{-9}$	PbL	6,20	$6,3 \times 10^{-7}$
YL_3	10,15	$7,1 \times 10^{-11}$	Sulfetos: $L = S^{2-}$		
LaL_3	10,99	$1,0 \times 10^{-11}$	MnL (rosa)	10,5	3×10^{-11}
CeL_3	10,86	$1,4 \times 10^{-11}$	MnL (verde)	13,5	3×10^{-14}
ThL_4 (f)	14,62	$2,4 \times 10^{-15}$	FeL	18,1	8×10^{-19}
$UO_2L_2 (\rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2IO_3^-)$ (e)	7,01	$9,8 \times 10^{-8}$	CoL (α)	21,3	5×10^{-22}
CrL_3 (f)	5,3	5×10^{-6}	CoL (β)	25,6	3×10^{-26}
AgL	7,51	$3,1 \times 10^{-8}$	NiL (α)	19,4	4×10^{-20}
Hg_2L_2	17,89	$1,3 \times 10^{-18}$	NiL (β)	24,9	$1,3 \times 10^{-25}$
TiL	5,51	$3,1 \times 10^{-6}$	NiL (γ)	26,6	3×10^{-27}
ZnL_2	5,41	$3,9 \times 10^{-6}$	CuL	36,1	8×10^{-37}
CdL_2	7,64	$2,3 \times 10^{-8}$	Cu_2L	48,5	3×10^{-49}
PbL_2	12,61	$2,5 \times 10^{-13}$	Ag_2L	50,1	8×10^{-51}
Iodetos: $L = I^-$			Tl_2L	21,2	6×10^{-22}
CuL	12,0	1×10^{-12}	ZnL (α)	24,7	2×10^{-25}
AgL	16,08	$8,3 \times 10^{-17}$	ZnL (β)	22,5	3×10^{-23}
$CH_3HgL (\rightleftharpoons CH_3Hg^+ + I^-)$ (b, g)	11,46	$3,5 \times 10^{-12}$	CdL	27,0	1×10^{-27}
$CH_3CH_2HgL (\rightleftharpoons CH_3CH_2Hg^+ + I^-)$	4,11	$7,8 \times 10^{-5}$	HgL (preto)	52,7	2×10^{-53}
TiL	7,23	$5,9 \times 10^{-8}$	HgL (vermelho)	53,3	5×10^{-54}
Hg_2L_2	28,34	$4,6 \times 10^{-29}$	SnL	25,9	$1,3 \times 10^{-26}$
SnL_2 (i)	5,08	$8,3 \times 10^{-6}$	PbL	27,5	3×10^{-28}
PbL_2	8,10	$7,9 \times 10^{-9}$	In_2L_3	69,4	4×10^{-70}
Oxalatos: $L = C_2O_4^{2-}$			Tiocianatos: $L = SCN^-$		
CaL (b, d)	7,9	$1,3 \times 10^{-8}$	CuL (j)	13,40	$4,0 \times 10^{-14}$
SrL (b, d)	6,4	4×10^{-7}	AgL	11,97	$1,1 \times 10^{-12}$
BaL (b, d)	6,0	1×10^{-6}	Hg_2L_2	19,52	$3,0 \times 10^{-20}$
La_2L_3 (b, d)	25,0	1×10^{-25}	TiL	3,79	$1,6 \times 10^{-4}$
ThL_2 (g)	21,38	$4,2 \times 10^{-22}$	HgL_2	19,56	$2,8 \times 10^{-20}$
$UO_2L (\rightleftharpoons UO_2^{2+} + C_2O_4^{2-})$ (b, d)	8,66	$2,2 \times 10^{-9}$			

Nome	Estrutura*	Força iônica (μ) = 0		$\mu = 0,1 \text{ M}^\S$
		$\text{p}K_a^\ddagger$	K_a^\ddagger	$\text{p}K_a^\ddagger$
Ácido acético (ácido etanoico)	<chem>CH3CO2H</chem>	4,756	$1,75 \times 10^{-5}$	4,56
Ácido 4-aminobenzenossulfônico (ácido sulfanílico)	<chem>[O-]S(=O)(=O)c1ccc(N)cc1</chem>	3,232	$5,86 \times 10^{-4}$	3,01
Ácido 2-aminobenzoico (ácido antranílico)	<chem>Nc1ccccc1C(=O)O</chem>	2,08 (CO_2H) 4,96 (NH_3)	$8,3 \times 10^{-3}$ $1,10 \times 10^{-5}$	2,01 4,78
Ácido arsênico (arsenato de hidrogênio)	<chem>O=[As](O)(O)O</chem>	2,24 6,96 (11,50)	$5,8 \times 10^{-3}$ $1,10 \times 10^{-7}$ $3,2 \times 10^{-12}$	2,15 6,65 (11,18)
Ácido arsenioso (arsenito de hidrogênio)	<chem>As(OH)3</chem>	9,29	$5,1 \times 10^{-10}$	9,14
Ácido aspártico	<chem>NC(CC(=O)O)C(=O)O</chem>	1,990 ($\alpha\text{-CO}_2\text{H}$) 3,900 ($\beta\text{-CO}_2\text{H}$) 10,002 (NH_3)	$1,02 \times 10^{-2}$ $1,26 \times 10^{-4}$ $9,95 \times 10^{-11}$	1,95 3,71 9,96
Ácido benzeno-1,2,3-tricarboxílico (ácido hemimelítico)	<chem>OC(=O)c1cc(C(=O)O)c(C(=O)O)cc1</chem>	2,86 4,30 6,28	$1,38 \times 10^{-3}$ $5,0 \times 10^{-5}$ $5,2 \times 10^{-7}$	2,67 3,91 5,50
Ácido benzoico	<chem>c1ccccc1C(=O)O</chem>	4,202	$6,28 \times 10^{-5}$	4,01
Ácido bórico (borato de hidrogênio)	<chem>B(OH)3</chem>	9,237 (12,74) (20°) (13,80) (20°)	$5,79 \times 10^{-10}$ $1,82 \times 10^{-13}$ $1,58 \times 10^{-14}$	8,98 — —
Ácido bromoacético	<chem>BrCC(=O)O</chem>	2,902	$1,25 \times 10^{-3}$	2,71
Ácido butanoico	<chem>CCCC(=O)O</chem>	4,818	$1,52 \times 10^{-5}$	4,62
Ácido carbônico [§] (carbonato de hidrogênio)	<chem>OC(=O)O</chem>	6,351 10,329	$4,46 \times 10^{-7}$ $4,69 \times 10^{-11}$	6,13 9,91
Ácido 2-carboxílico piridina (ácido picolínico)	<chem>c1cc[nH+]c1C(=O)O</chem>	(1,01) (CO_2H) 5,39 (NH)	$9,8 \times 10^{-2}$ $4,1 \times 10^{-6}$	(0,95) 5,21
Ácido 3-carboxílico piridina (ácido nicotínico)	<chem>c1cc[nH+]c1CC(=O)O</chem>	2,03 (CO_2H) 4,82 (NH)	$9,3 \times 10^{-3}$ $1,51 \times 10^{-5}$	2,08 4,69

*Cada ácido está escrito na sua forma protonada. Os prótons estão indicados em **negrito**.

[†]Os valores de $\text{p}K_a$ se referem a 25°C e a força iônica zero, a menos que indicado em contrário. Os valores entre parênteses são considerados menos confiáveis. Os dados são de A. E. Martell, R. M. Smith e R. J. Motekaitis, NIST Database 46 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2001).

[‡]A maneira exata de calcular K_b para a base conjugada é $\text{p}K_b = 13,995 - \text{p}K_a$ e $K_b = 10^{-\text{p}K_b}$.

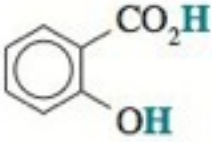
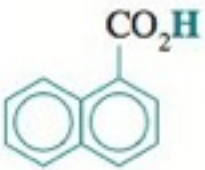

[§]Veja a nota na margem na Seção para a distinção entre $\text{p}K_a$ em $\mu = 0$ e em $\mu = 0,1 \text{ M}$.

^{§§}A concentração de "ácido carbônico" é considerada como sendo a soma $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2(\text{aq})]$. Veja o Boxe 6-4.

(Continua)

Nome	Estrutura	Força iônica (μ) = 0		$\mu = 0,1 \text{ M}$
		pK_a	K_a	pK_a
Ácido cianoacético	<chem>NCCH2CO2H</chem>	2,472	$3,37 \times 10^{-3}$	—
Ácido <i>cis</i> -butenodioico (ácido maleico)	<chem>O=C(O)/C=C/C(=O)O</chem>	1,92 6,27	$1,20 \times 10^{-2}$ $5,37 \times 10^{-7}$	1,75 5,84
Ácido cítrico (ácido 2-hidroxiopropano-1,2,3- tricarboxílico)	<chem>OC(CC(=O)O)(CC(=O)O)C(=O)O</chem>	3,128 4,761 6,396	$7,44 \times 10^{-4}$ $1,73 \times 10^{-5}$ $4,02 \times 10^{-7}$	2,90 4,35 5,70
Ácido cloroacético	<chem>ClCH2CO2H</chem>	2,865	$1,36 \times 10^{-3}$	2,69
Ácido 3-cloropropanoico	<chem>ClCH2CH2CO2H</chem>	4,11	$7,8 \times 10^{-5}$	3,92
Ácido cloroso (clorito de hidrogênio)	<chem>HOCl=O</chem>	1,96	$1,10 \times 10^{-2}$	—
Ácido crômico (cromato de hidrogênio)	<chem>OC(=O)Cr(=O)(O)O</chem>	(-0,2) (20°) 6,51	1,6 $3,1 \times 10^{-7}$	(-0,6) (20°C) 6,05
Ácido D-2,3-di-hidroxi- butenodioico (ácido D-tartárico)	<chem>OC(CC(O)C(=O)O)C(=O)O</chem>	3,036 4,366	$9,20 \times 10^{-4}$ $4,31 \times 10^{-5}$	2,82 3,97
Ácido dicloroacético	<chem>Cl2CHCO2H</chem>	(1,1)	8×10^{-2}	(0,9)
Ácido etilenodinitri- lotetracético (EDTA)	<chem>(OC(=O)CH2)2N+CH2CH2N+(CH2CO2H)2</chem>	— (CO ₂ H) — (CO ₂ H) — (CO ₂ H) — (CO ₂ H) 6,273 (NH) 10,948 (NH)	— — — — $5,3 \times 10^{-7}$ $1,13 \times 10^{-11}$	(0,0) (CO ₂ H) ($\mu = 1 \text{ M}$) (1,5) (CO ₂ H) 2,00 (CO ₂ H) 2,69 (CO ₂ H) 6,13 (NH) 10,37 (NH)
Ácido fenilacético	<chem>c1ccccc1CC(=O)O</chem>	4,310	$4,90 \times 10^{-5}$	4,11
Ácido fórmico (ácido metanoico)	<chem>HCO2H</chem>	3,744	$1,80 \times 10^{-4}$	3,57
Ácido fosfórico* (fosfato de hidrogênio)	<chem>OP(=O)(O)O</chem>	2,148 7,198 12,375	$7,11 \times 10^{-3}$ $6,34 \times 10^{-8}$ $4,22 \times 10^{-13}$	1,92 6,71 11,52
Ácido fosforoso (fosfito de hidrogênio)	<chem>OP(=O)O</chem>	(1,5) 6,78	3×10^{-2} $1,66 \times 10^{-7}$	— —
Ácido ftálico (ácido 1,2-dicarboxílico benzeno)	<chem>c1ccccc1C(=O)O</chem>	2,950 5,408	$1,12 \times 10^{-3}$ $3,90 \times 10^{-6}$	2,76 4,92

* pK_3 de A. G. Miller e J. W. Macklin, *Anal. Chem.* 1983, 55, 684.

Nome	Estrutura	Força iônica (μ) = 0		$\mu = 0,1 \text{ M}$
		K_a	K_a	pK_a
Ácido glutâmico	$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \alpha \text{ CO}_2\text{H} \end{array}$	2,160 (α -CO ₂ H) 4,30 (γ -CO ₂ H) 9,96 (NH ₃)	$6,92 \times 10^{-3}$ $5,0 \times 10^{-5}$ $1,10 \times 10^{-10}$	2,16 4,15 9,58
Ácido 1,6-hexanodioico (ácido adípico)	HO ₂ CCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	4,424 5,420	$3,77 \times 10^{-5}$ $3,80 \times 10^{-6}$	4,26 5,04
Ácido hidrazoico (azida de hidrogênio)	HN=N=N	4,65	$2,2 \times 10^{-5}$	4,45
Ácido hidroxiaético (ácido glicólico)	HOCH ₂ CO ₂ H	3,832	$1,48 \times 10^{-4}$	3,62
Ácido 2-hidroxibenzoico (ácido salicílico)		2,972 (CO ₂ H) (13,7) (OH)	$1,07 \times 10^{-3}$ 2×10^{-14}	2,80 (13,4)
Ácido hipobromoso (hipobromito de hidrogênio)	HOBr	8,63	$2,3 \times 10^{-9}$	—
Ácido hipocloroso (hipoclorito de hidrogênio)	HOCl	7,53	$3,0 \times 10^{-8}$	—
Ácido hipofosforoso (hiposfosfita de hidrogênio)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{POH} \end{array}$	(1,3)	5×10^{-2}	(1,1)
Ácido hipoiodoso (hipoiodito de hidrogênio)	HOI	10,64	$2,3 \times 10^{-11}$	—
Ácido iminodiacético	H ₂ N ⁺ (CH ₂ CO ₂ H) ₂	(1,85) (CO ₂ H) 2,84 (CO ₂ H) 9,79 (NH ₂)	$1,41 \times 10^{-2}$ $1,45 \times 10^{-3}$ $1,62 \times 10^{-10}$	(1,77) 2,62 9,34
Ácido iódico (iodato de hidrogênio)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HOI}=\text{O} \end{array}$	0,77	0,17	—
Ácido iodoacético	ICH ₂ CO ₂ H	3,175	$6,68 \times 10^{-4}$	2,98
Ácido L-hidroxibutanodioico (ácido málico)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	3,459 5,097	$3,48 \times 10^{-4}$ $8,00 \times 10^{-6}$	3,24 4,68
Ácido malônico (ácido propanodioico)	HO ₂ CCH ₂ CO ₂ H	2,847 5,696	$1,42 \times 10^{-3}$ $2,01 \times 10^{-6}$	2,65 5,27
Ácido mercaptoacético (ácido tioglicólico)	HSCH ₂ CO ₂ H	3,64 (CO ₂ H) 10,61 (SH)	$2,3 \times 10^{-4}$ $2,5 \times 10^{-11}$	3,48 10,11
Ácido 1-naftoico		3,67	$2,1 \times 10^{-4}$	—
Ácido 2-naftoico		4,16	$6,9 \times 10^{-5}$	—
Ácido nitrilotriacético	H ⁺ N(CH ₂ CO ₂ H) ₃	— (CO ₂ H) 2,0 (CO ₂ H) (25°) 2,940 (CO ₂ H) (20°) 10,334 (NH) (20°)	— 0,010 $1,15 \times 10^{-3}$ $4,63 \times 10^{-11}$	(1,0) 1,81 2,52 9,46

(Continua)

Nome	Estrutura	Força iônica (μ) = 0		$\mu = 0,1 \text{ M}$
		pK_a	K_a	pK_a
Ácido 2-nitrobenzoico		2,185	$6,53 \times 10^{-3}$	— —
Ácido 3-nitrobenzoico		3,449	$3,56 \times 10^{-4}$	3,28
Ácido 4-nitrobenzoico		3,442	$3,61 \times 10^{-4}$	3,28
Ácido nitroso	$\text{HON}=\text{O}$	3,15	$7,1 \times 10^{-4}$	— —
Ácido oxálico (ácido etanodioico)	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	1,250 4,266	$5,62 \times 10^{-2}$ $5,42 \times 10^{-5}$	(1,2) 3,80
Ácido oxoacético (ácido glioxílico)		3,46	$3,5 \times 10^{-4}$	3,05
Ácido oxobutanodioico (ácido oxaloacético)		2,56 4,37	$2,8 \times 10^{-3}$ $4,3 \times 10^{-5}$	2,26 3,90
Ácido 2-oxopropanoico (ácido pirúvico)		2,48	$3,3 \times 10^{-3}$	2,26
Ácido 1,5-pentanodioico (ácido glutárico)	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4,345 5,422	$4,52 \times 10^{-5}$ $3,78 \times 10^{-6}$	4,19 5,06
Ácido pentanoico (ácido valérico)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4,843	$1,44 \times 10^{-5}$	4,63 (18°C)
Ácido pirofosfórico (difosfato de hidrogênio)		(0,9) 2,28 6,70 9,40	0,13 $5,2 \times 10^{-3}$ $2,0 \times 10^{-7}$ $4,0 \times 10^{-10}$	(0,8) (1,9) 5,94 8,25
Ácido propanoico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4,874	$1,34 \times 10^{-5}$	4,69
Ácido propenoico (ácido acrílico)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{H}$	4,258	$5,52 \times 10^{-5}$	— —
Ácido succínico (ácido butanodioico)	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4,207 5,636	$6,21 \times 10^{-5}$ $2,31 \times 10^{-6}$	3,99 5,24
Ácido sulfúrico (sulfato de hidrogênio)		1,987 (pK_2)	$1,03 \times 10^{-2}$	1,54
Ácido sulfuroso (sulfito de hidrogênio)		1,857 7,172	$1,39 \times 10^{-2}$ $6,73 \times 10^{-8}$	1,66 6,85
Ácido tiosulfúrico (tiosulfato de hidrogênio)		(0,6) (1,6)	0,3 0,03	— — (1,3)

Nome	Estrutura	Força iônica (μ) = 0		$\mu = 0,1 \text{ M}$
		pK_a	K_a	pK_a
Ácido <i>trans</i> -butenodioico (ácido fumárico)		3,02 4,48	$9,5 \times 10^{-4}$ $3,3 \times 10^{-5}$	2,84 4,09
Ácido tricloacético	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	(-0,5)	3	—
Água*	H_2O	13,997	$1,01 \times 10^{-14}$	—
Alanina		2,344 (CO_2H) 9,868 (NH_3)	$4,53 \times 10^{-3}$ $1,36 \times 10^{-10}$	2,33 9,71
Aminobenzeno (anilina)		4,601	$2,51 \times 10^{-5}$	4,64
2-Aminoetanetiol (2-mercaptoetilamina)	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	—		8,21 (SH) 10,73 (NH_3)
2-Aminoetanol (etanolamina)	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	9,498	$3,18 \times 10^{-10}$	9,52
2-Aminofenol		4,70 (NH_3) (20°) 9,97 (OH) (20°)	$2,0 \times 10^{-5}$ $1,05 \times 10^{-10}$	4,74 9,87
Amônia	NH_4^+	9,245	$5,69 \times 10^{-10}$	9,26
Arginina		1,823 (CO_2H) 8,991 (NH_3) — (NH_2)	$1,50 \times 10^{-2}$ $1,02 \times 10^{-9}$ —	2,03 9,00 (12,1)
Aspargina		—	—	2,16 (CO_2H) 8,73 (NH_3)
Aziridina (dimetileneimina)		8,04	$9,1 \times 10^{-9}$	—
Benzilamina		9,35	$4,5 \times 10^{-10}$	9,40
2,2'-Bipiridina		— 4,34	— $4,6 \times 10^{-5}$	(1,3) 4,41
Butano-2,3-diona dioxima (dimetilglioxima)		10,66 (12,0)	$2,2 \times 10^{-11}$ 1×10^{-12}	10,45 (11,9)
Butilamina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	10,640	$2,29 \times 10^{-11}$	10,66
Cianato de hidrogênio	$\text{HOC}\equiv\text{N}$	3,48	$3,3 \times 10^{-4}$	—
Cianeto de hidrogênio	$\text{HC}\equiv\text{N}$	9,21	$6,2 \times 10^{-10}$	9,04

*A constante dada para a água é K_w .

(Continua)

Nome	Estrutura	Força iônica (μ) = 0		$\mu = 0,1 \text{ M}$
		pK_a	K_a	pK_a
Ciclo-hexilamina		10,567	$2,71 \times 10^{-11}$	10,62
Cisteína		(1,7) (CO ₂ H) 8,36 (SH) 10,74 (NH ₃)	2×10^{-2} $4,4 \times 10^{-9}$ $1,82 \times 10^{-11}$	(1,90) 8,18 10,30
Dietilamina	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$	11,00	$1,0 \times 10^{-11}$	11,04
1,2-Di-hidroxibenzeno (catecol)		9,45 ---	$3,5 \times 10^{-10}$ ---	9,26 (13,3)
1,3-Di-hidroxibenzeno (resorcinol)		--- ---	--- ---	9,30 11,06
2,3-Dimercaptopropanol		--- ---	--- ---	8,63 10,65
Dimetilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	10,774	$1,68 \times 10^{-11}$	10,81
2,4-Dinitrofenol		4,114	$7,69 \times 10^{-5}$	3,92
Etano-1,2-ditiol	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	--- ---	--- ---	8,85 (30°C) 10,43 (30°C)
Etilamina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	10,673	$2,12 \times 10^{-11}$	10,69
Etilenodiamina (1,2-diaminoetano)	$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	6,848 9,928	$1,42 \times 10^{-7}$ $1,18 \times 10^{-10}$	7,11 9,92
1,10-Fenantrolina		--- 4,91	--- $1,23 \times 10^{-5}$	(1,8) 4,92
Fenilalanina		2,20 (CO ₂ H) 9,31 (NH ₃)	$6,3 \times 10^{-3}$ $4,9 \times 10^{-10}$	2,18 9,09
Fluoreto de hidrogênio	HF	3,17	$6,8 \times 10^{-4}$	2,94
5-Fosfato-piridoxal		--- --- --- ---	--- --- --- ---	(1,4) (POH) 3,51 (OH) 6,04 (POH) 8,25 (NH)

Nome	Estrutura	Força iônica (μ) = 0		$\mu = 0,1 \text{ M}$
		pK_a	K_a	pK_a
Glicina (ácido aminoacético)		2,350 (CO ₂ H) 9,778 (NH ₃)	$4,47 \times 10^{-3}$ $1,67 \times 10^{-10}$	2,33 9,57
Glutamina		— —	— —	2,19 (CO ₂ H) 9,00 (NH ₃)
Guanidina		—	—	(13,5) ($\mu = 1 \text{ M}$)
Hexano-2,4-diona		9,38	$4,2 \times 10^{-10}$	9,11 (20°C)
Hidrazina		-0,99 7,98	$1,0 \times 10^1$ $1,05 \times 10^{-8}$	(-0,21) ($\mu = 0,5 \text{ M}$) 8,07
Hidroxibenzeno (fenol)		9,997	$1,01 \times 10^{-10}$	9,78
Hidroxilamina		5,96 (NH) (13,74) (OH)	$1,10 \times 10^{-6}$ $1,8 \times 10^{-14}$	5,96 —
8-Hidroxiquinolina (oxina)		4,94 (NH) 9,82 (OH)	$1,15 \times 10^{-5}$ $1,51 \times 10^{-10}$	4,97 9,65
Histidina		(1,6) (CO ₂ H) 5,97 (NH) 9,28 (NH ₃)	3×10^{-2} $1,07 \times 10^{-6}$ $5,2 \times 10^{-10}$	(1,7) 6,05 9,10
Imidazol (1,3-diazol)		6,993 (14,5)	$1,02 \times 10^{-7}$ 3×10^{-15}	7,00 —
Isoleucina		2,318 (CO ₂ H) 9,758 (NH ₃)	$4,81 \times 10^{-3}$ $1,75 \times 10^{-10}$	2,26 9,60
Leucina		2,328 (CO ₂ H) 9,744 (NH ₃)	$4,70 \times 10^{-3}$ $1,80 \times 10^{-10}$	2,32 9,58
Lisina		(1,77) (CO ₂ H) 9,07 (α -NH ₃) 10,82 (ϵ -NH ₃)	$1,7 \times 10^{-2}$ $8,5 \times 10^{-10}$ $1,51 \times 10^{-11}$	2,15 9,15 10,66

(Continua)

Nome	Estrutura	Força iônica (μ) = 0		$\mu = 0,1 \text{ M}$
		pK_a	K_a	pK_a
2-Mercaptoetanol	<chem>HSCH2CH2OH</chem>	9,72	$1,9 \times 10^{-10}$	9,40
Metilamina	<chem>CH3NH3+</chem>	10,632	$2,33 \times 10^{-11}$	10,65
2-Metilnilina (<i>o</i> -toluidina)	<chem>Cc1ccccc1[NH3+]</chem>	4,447	$3,57 \times 10^{-5}$	— —
4-Metilnilina (<i>p</i> -toluidina)	<chem>Cc1ccc([NH3+])cc1</chem>	5,080	$8,32 \times 10^{-6}$	5,09
2-Metilfenol (<i>o</i> -cresol)	<chem>Cc1ccccc1O</chem>	10,31	$4,9 \times 10^{-11}$	10,09
4-Metilfenol (<i>p</i> -cresol)	<chem>Cc1ccc(O)cc1</chem>	10,269	$5,5 \times 10^{-11}$	10,04
Metionina	<chem>CSCC[C@@H](C(=O)O)N</chem>	— — — —	— — — —	2,18 (CO ₂ H) 9,08 (NH ₃)
2-Metoxianilina (<i>o</i> -anisidina)	<chem>COCc1ccccc1[NH3+]</chem>	4,526	$2,98 \times 10^{-5}$	— —
4-Metoxianilina (<i>p</i> -anisidina)	<chem>COCc1ccc([NH3+])cc1</chem>	5,357	$4,40 \times 10^{-6}$	5,33
Morfolina (peridro-1,4-oxazina)	<chem>C1CCNCC1</chem>	8,492	$3,22 \times 10^{-9}$	— —
1-Naftol	<chem>Oc1ccccc2ccccc12</chem>	9,416	$3,84 \times 10^{-10}$	9,14
2-Naftol	<chem>Oc1ccc2ccccc2c1</chem>	9,573	$2,67 \times 10^{-10}$	9,31
Nitroetano	<chem>CC[N+](=O)[O-]</chem>	8,57	$2,7 \times 10^{-9}$	— —
2-Nitrofenol	<chem>Oc1ccccc1[N+](=O)[O-]</chem>	7,230	$5,89 \times 10^{-8}$	7,04
3-Nitrofenol	<chem>Oc1cccc([N+](=O)[O-])c1</chem>	8,37	$4,3 \times 10^{-9}$	8,16
4-Nitrofenol	<chem>Oc1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>	7,149	$7,10 \times 10^{-8}$	6,96
<i>N</i> -Nitrosofenilidroxilamina (cupferron)	<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>	— —	— —	4,16
2-Oxopentanodioico (ácido α -cetoglutarico)	<chem>OC(=O)CC(=O)CC(=O)O</chem>	— — — —	— — — —	(1,9) ($\mu = 0,5 \text{ M}$) 4,44 ($\mu = 0,5 \text{ M}$)

Nome	Estrutura	Força iônica (μ) = 0		$\mu = 0,1 \text{ M}$
		pK_a	K_a	pK_a
Peróxido de hidrogênio	HOOH	11,65	$2,2 \times 10^{-12}$	—
Piperazina (peridro-1,4-diazina)		5,333 9,731	$4,65 \times 10^{-6}$ $1,86 \times 10^{-10}$	5,64 9,74
Piperidina		11,125	$7,50 \times 10^{-12}$	11,08
Piridina (azina)		5,20	$6,3 \times 10^{-6}$	5,24
Pirrolidina		11,305	$4,95 \times 10^{-12}$	11,3
Prolina		1,952 (CO ₂ H) 10,640 (NH ₂)	$1,12 \times 10^{-2}$ $2,29 \times 10^{-11}$	1,89 10,46
Propilamina	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺	10,566	$2,72 \times 10^{-11}$	10,64
Serina		2,187 (CO ₂ H) 9,209 (NH ₃)	$6,50 \times 10^{-3}$ $6,18 \times 10^{-10}$	2,16 9,05
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	7,02 14,0*	$9,5 \times 10^{-8}$ $1,0 \times 10^{-14}$ *	6,82 —
Tiocianato de hidrogênio	HSC≡N	-1,1) (20°C)	$1,3 \times 10^1$	—
Tirosina		— — —	— — —	2,41 (CO ₂ H) 8,67 (NH ₃) 11,01 (OH)
Treonina		2,088 (CO ₂ H) 9,100 (NH ₃)	$8,17 \times 10^{-3}$ $7,94 \times 10^{-10}$	2,20 8,94
Trietanolamina	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ NH ⁺	7,762	$1,73 \times 10^{-8}$	7,85
Trietilamina	(CH ₃ CH ₂) ₃ NH ⁺	10,72	$1,9 \times 10^{-11}$	10,76
1,2,3-Tri-hidroxibenzeno (pirogallol)		— — —	— — —	8,96 11,00 (14,0) (20°C)
Trimetilamina	(CH ₃) ₃ NH ⁺	9,799	$1,59 \times 10^{-10}$	9,82
Triptofano		— —	— —	2,37 (CO ₂ H) 9,33 (NH ₃)
Tris(hidroximetil)amino- metano (tris ou tam)	(HOCH ₂) ₃ CNH ₃ ⁺	8,072	$8,47 \times 10^{-9}$	8,10
Valina		2,286 (CO ₂ H) 9,719 (NH ₃)	$5,18 \times 10^{-3}$ $1,91 \times 10^{-10}$	2,27 9,52

*D. J. Phillips e S. L. Phillips. "High Temperature Dissociation Constants of HS⁻ and the Standard Thermodynamic Values for S²⁻,"

Reação	E° (volts)	dE°/dT (mV/K)
Alumínio		
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(s)$	-1,677	0,533
$\text{AlCl}_4^{2+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(s) + \text{Cl}^-$	-1,802	
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(s) + 6\text{F}^-$	-2,069	
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(s) + 4\text{OH}^-$	-2,328	-1,13
Antimônio		
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sb}(s) + \text{H}_2\text{O}$	0,208	
$\text{Sb}_2\text{O}_3(s) + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Sb}(s) + 3\text{H}_2\text{O}$	0,147	-0,369
$\text{Sb}(s) + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{SbH}_3(g)$	-0,510	-0,030
Arsênio		
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,575	-0,257
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{As}(s) + 3\text{H}_2\text{O}$	0,247 5	-0,505
$\text{As}(s) + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3(g)$	-0,238	-0,029
Bário		
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{em Hg})$	-1,717	
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}(s)$	-2,906	-0,401
Berílio		
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be}(s)$	-1,968	0,60
Bismuto		
$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi}(s)$	0,308	0,18
$\text{BiCl}_4^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi}(s) + 4\text{Cl}^-$	0,16	
$\text{BiOCl}(s) + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi}(s) + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	0,160	
Boro		
$2\text{B}(s) + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{B}_2\text{H}_6(g)$	-0,150	-0,296
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12e^- \rightleftharpoons 4\text{B}(s) + 7\text{H}_2\text{O}$	-0,792	
$\text{B}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{B}(s) + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,889	-0,492
Bromo		
$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,745	-0,511
$\text{HOBr} + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Br}_2(l) + \text{H}_2\text{O}$	1,584	-0,75
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Br}_2(l) + 3\text{H}_2\text{O}$	1,513	-0,419
$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,098	-0,499
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,078	-0,611
$\text{Br}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{Br}^-$	1,062	-0,512
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,766	-0,94
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,613	-1,287
Cádmio		
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{em Hg})$	-0,380	
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	-0,402	-0,029
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0,522	
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s) + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0,572	
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s) + 4\text{NH}_3$	-0,613	
$\text{CdS}(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s) + \text{S}^{2-}$	-1,175	
Cálcio		
$\text{Ca}(s) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{CaH}_2(s)$	0,776	
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{em Hg})$	-2,003	
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}(s)$	-2,868	-0,186
$\text{Ca}(\text{acetato})^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}(s) + \text{acetato}^-$	-2,891	
$\text{CaSO}_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	-2,936	
$\text{Ca}(\text{malonato})(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}(s) + \text{malonato}^{2-}$	-3,608	

* Todas as espécies são aquosas a não ser que seja indicado o contrário. O estado de referência dos amálgamas é uma solução infinitamente diluída do elemento em Hg. O coeficiente de temperatura dE°/dT nos permite calcular o potencial-padrão, $E^\circ(T)$, na temperatura T : $E^\circ(T) = E^\circ + (dE^\circ/dT)\Delta T$, no qual ΔT é $T - 298,15$ K. Observe que as unidades para dE°/dT são mV/K. Uma vez que você conheça E° para a reação global de uma pilha na temperatura T , você pode determinar a constante de equilíbrio, K , para a reação a partir da fórmula $K = 10^{nFE^\circ/RT \ln 10}$, na qual n é o número de elétrons em cada meia-reação, F é a constante de Faraday e R é a constante dos gases.

FONTES: A fonte mais abalizada é S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, 18,1. Dados adicionais são provenientes de L. G. Sillén and A. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes* (London: The Chemical Society, Special Publications nos. 17 and 25. 1964 and 1971); G. Milazzo and S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials* (New York: Wiley, 1978); T. Mussini, P. Longhi, and S. Rondinini, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 169. Uma outra fonte boa é A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan. *Standard Potentials in Aqueous Solution* (New York: Marcel Dekker, 1985). Os potenciais de redução para 1.200 reações de radicais livres são dados por P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, 18, 1637.

Reação	E° (volts)	dE°/dT (mV/K)
Carbono		
$C_2H_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_2H_4(g)$	0,731	
$O=\text{C}_6\text{H}_4=O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HO-\text{C}_6\text{H}_4-OH$	0,700	
$CH_3OH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O$	0,583	-0,039
Ácido deidroascórbico + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ Ácido ascórbico + H_2O	0,390	
$(CN)_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HCN(aq)$	0,373	
$H_2CO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_3OH$	0,237	-0,51
$C(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons CH_4(g)$	0,131 5	-0,209 2
$HCO_2H + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2CO + H_2O$	-0,029	-0,63
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CO(g) + H_2O$	-0,103 8	-0,397 7
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCO_2H$	-0,114	-0,94
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-0,432	-1,76
Cério		
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,72 \\ 1,70 \text{ HClO}_4 \text{ 1 F} \\ 1,44 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 F} \\ 1,61 \text{ HNO}_3 \text{ 1 F} \\ 1,47 \text{ HCl 1 F} \end{array} \right.$	1,54
$Ce^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ce(s)$	-2,336	0,280
Césio		
$Cs^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons Cs(em \ Hg)$	-1,950	
$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs(s)$	-3,026	-1,172
Chumbo		
$Pb^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}$	1,69 HNO_3 1 F	
$PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O$	1,685	
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,458	-0,253
$3PbO_2(s) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Pb_3O_4(s) + 4OH^-$	0,269	-1,136
$Pb_3O_4(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3PbO(s, \text{vermelho}) + 2OH^-$	0,224	-1,211
$Pb_3O_4(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3PbO(s, \text{amarelo}) + 2OH^-$	0,207	-1,177
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0,126	-0,395
$PbF_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2F^-$	-0,350	
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	-0,355	
Cloro		
$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HOCl + H_2O$	1,674	0,55
$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O$	1,630	-0,27
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O$	1,458	-0,347
$Cl_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,396	-0,72
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,360 4	-1,248
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1,226	-0,416
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HClO_2 + H_2O$	1,157	-0,180
$ClO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ClO_2 + H_2O$	1,130	0,074
$ClO_2 + e^- \rightleftharpoons ClO_2^-$	1,068	-1,335
Cobalto		
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,92 \\ 1,817 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 8 F} \\ 1,850 \text{ HNO}_3 \text{ 4 F} \\ 0,37 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \text{ 1 F} \end{array} \right.$	1,23
$Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_5(H_2O)^{2+}$	0,1	
$Co(NH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$	0,003	-0,04
$CoOH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + H_2O$	-0,282	0,065
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	-0,746	-1,02
$Co(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + 2OH^-$		
Cobre		
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0,518	-0,754
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0,339	0,011
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0,161	0,776
$CuCl(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + Cl^-$	0,137	
$Cu(IO_3)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2IO_3^-$	-0,079	
$Cu(\text{etilenodiamina})_2^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2 \text{ etilenodiamina}$	-0,119	
$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$	-0,185	
$Cu(EDTA)^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + EDTA^{4-}$	-0,216	
$Cu(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2OH^-$	-0,222	
$Cu(CN)_2 + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + 2CN^-$	-0,429	
$CuCN(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + CN^-$	-0,639	

(Continua)

Reação	E° (volts)	dE°/dT (mV/K)
Cromo		
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,36	-1,32
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 \text{ (s, hidratado)} + 5\text{OH}^-$	-0,12	-1,62
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,42	1,4
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(s)}$	-0,74	0,44
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(s)}$	-0,89	-0,04
Disprósio		
$\text{Dy}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Dy(s)}$	-2,295	0,373
Enxofre		
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01	
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_3$	0,57	
$4\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,539	-1,11
$\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,450	-0,652
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,40	
$\text{S(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S(g)}$	0,174	0,224
$\text{S(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S(aq)}$	0,144	-0,21
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HS}_2\text{O}_3^-$	0,10	-0,23
$5\text{S(s)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_5^{2-}$	-0,340	
$\text{S(s)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,476	-0,925
$2\text{S(s)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2^{2-}$	-0,50	-1,16
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,566	-1,06
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S(s)} + 6\text{OH}^-$	-0,659	-1,23
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S(s)} + 8\text{OH}^-$	-0,751	-1,288
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,936	-1,41
$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,130	-0,85
$2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,71	-1,00
Érbio		
$\text{Er}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Er(s)}$	-2,331	0,388
Escândio		
$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sc(s)}$	-2,09	0,41
Estanho		
$\text{Sn}(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,142	
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,139	
$\text{SnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,094	-0,31
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn(s)}$	-0,141	-0,32
$\text{SnF}_6^{2-} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn(s)} + 6\text{F}^-$	-0,25	
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_3^- + 3\text{OH}^-$	-0,93	
$\text{Sn(s)} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SnH}_4(\text{g}) + 4\text{OH}^-$	-1,316	-1,057
$\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SnO(s)} + 2\text{OH}^-$	-0,961	-1,129
Estrôncio		
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr(s)}$	-2,889	-0,237
Európio		
$\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0,35	1,53
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu(s)}$	-1,991	0,338
$\text{Eu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu(s)}$	-2,812	-0,26
Ferro		
$\text{Fe}(\text{fenantrolina})_3^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{fenantrolina})_3^{2+}$	1,147	
$\text{Fe}(\text{bipiridil})_3^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{bipiridil})_3^{2+}$	1,120	
$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	0,900	0,096
$\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeOOH(s)} + 5\text{OH}^-$	0,80	-1,59
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771	1,175
	0,732	HCl 1 F
	0,767	HClO ₄ 1 F
	0,746	HNO ₃ 1 F
	0,68	H ₂ SO ₄ 1 F
$\text{FeOOH(s)} + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,74	-1,05
$\text{Ferricínio}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ferroceno}$	0,400	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,356	
$\text{Fe}(\text{glutamato})_3^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{glutamato})_3^{2+}$	0,240	
$\text{FeOH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(s)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,16	0,07
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(s)}$	-0,44	0,07
$\text{FeCO}_3(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(s)} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,756	-1,293

(Continua)

Reação	E° (volts)	dE°/dT (mV/K)
Flúor		
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,890	-1,870
$F_2O(g) + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2F^- + H_2O$	2,168	-1,208
Fósforo		
$\frac{1}{4}P_4(s, \text{branco}) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	-0,046	-0,093
$\frac{1}{4}P_4(s, \text{vermelho}) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	-0,088	-0,030
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	-0,30	-0,36
$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{4}P_4(s, \text{branco}) + 4H_2O$	-0,402	-0,340
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_2 + H_2O$	-0,48	-0,37
$H_3PO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{4}P_4(s) + 2H_2O$	-0,51	
Gadolínio		
$Gd^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Gd(s)$	-2,279	0,315
Gálio		
$Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga(s)$	-0,549	0,61
$GaOOH(s) + H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Ga(s) + 3OH^-$	-1,320	-1,08
Germânio		
$Ge^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ge(s)$	0,1	
$H_4GeO_4 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ge(s) + 4H_2O$	-0,039	-0,429
Háfnio		
$Hf^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Hf(s)$	-1,55	0,68
$HfO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Hf(s) + 2H_2O$	-1,591	-0,355
Hidrogênio		
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000 0	0
$H_2O + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-$	-0,828 0	-0,836 0
Hólmio		
$Ho^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ho(s)$	-2,33	0,371
Índio		
$In^{3+} + 3e^- + Hg \rightleftharpoons In(em\ Hg)$	-0,313	
$In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In(s)$	-0,338	0,42
$In^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons In^+$	-0,444	
$In(OH)_3(s) + 3e^- \rightleftharpoons In(s) + 3OH^-$	-0,99	-0,95
Iodo		
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	1,589	-0,85
$H_5IO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HIO_3 + 3H_2O$	1,567	-0,12
$HOI + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + H_2O$	1,430	-0,339
$ICl_3(s) + 3e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3Cl^-$	1,28	
$ICl(s) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + Cl^-$	1,22	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O$	1,210	-0,367
$IO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons HOI + 2H_2O$	1,154	-0,374
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,620	-0,234
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,535	-0,125
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0,535	-0,186
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0,269	-1,163
Írídio		
$IrCl_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons IrCl_6^{3-}$	1,026	HCl 1 F
$IrBr_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons IrBr_6^{3-}$	0,947	NaBr 2 F
$IrCl_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Ir(s) + 6Cl^-$	0,835	
$IrO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ir(s) + 2H_2O$	0,73	-0,36
$IrI_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons IrI_6^{3-}$	0,485	KI 1 F
Itérbio		
$Yb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Yb(s)$	-2,19	0,363
$Yb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Yb(s)$	-2,76	-0,16
Ítrio		
$Y^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Y(s)$	-2,38	0,034
Lantânio		
$La^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons La(s)$	-2,379	0,242
$La(\text{succinato})^+ + 3e^- \rightleftharpoons La(s) + \text{succinato}^{2-}$	-2,601	

(Continua)

Reação	E° (volts)	dE°/dT (mV/K)
Lítio		
$\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Li}(em\text{ Hg})$	-2,195	
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}(s)$	-3,040	-0,514
Lutécio		
$\text{Lu}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Lu}(s)$	-2,28	0,412
Magnésio		
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Mg}(em\text{ Hg})$	-1,980	
$\text{Mg}(\text{OH})^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(s) + \text{H}_2\text{O}$	-2,022	0,25
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(s)$	-2,360	0,199
$\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)(s) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(s) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-2,493	
$\text{Mg}(\text{OH})(s) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(s) + 2\text{OH}^-$	-2,690	-0,946
Manganês		
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,692	-0,671
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1,56	1,8
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507	-0,646
$\text{Mn}_2\text{O}_3(s) + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,485	-0,926
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,230	-0,609
$\text{Mn}(\text{EDTA})^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{EDTA})^{2-}$	0,825	-1,10
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0,56	-2,05
$3\text{Mn}_2\text{O}_3(s) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Mn}_3\text{O}_4(s) + 2\text{OH}^-$	0,002	-1,256
$\text{Mn}_3\text{O}_4(s) + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Mn}(\text{OH})_2(s) + 2\text{OH}^-$	-0,352	-1,61
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(s)$	-1,182	-1,129
$\text{Mn}(\text{OH})_2(s) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(s) + 2\text{OH}^-$	-1,565	-1,10
Mercurio		
$2\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0,908	0,095
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(l)$	0,852	-0,116
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l)$	0,796	-0,327
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(s) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + \text{SO}_4^{2-}$	0,614	
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	0,268	
$\text{Hg}(\text{OH})_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(l) + 3\text{OH}^-$	0,241 (eletrodo de calomelano saturado)	
$\text{Hg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(l) + 2\text{OH}^-$	0,231	
$\text{Hg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(l) + 2\text{OH}^-$	0,206	-1,24
$\text{Hg}_2\text{Br}_2(s) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Br}^-$	0,140	
$\text{HgO}(s, \text{ amarelo}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(l) + 2\text{OH}^-$	0,098 3	-1,125
$\text{HgO}(s, \text{ vermelho}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(l) + 2\text{OH}^-$	0,097 7	-1,120 6
Molibdênio		
$\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MoO}_2(s) + 4\text{OH}^-$	-0,818	-1,69
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}(s) + 8\text{OH}^-$	-0,926	-1,36
$\text{MoO}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}(s) + 4\text{OH}^-$	-0,980	-1,196
Neodímio		
$\text{Nd}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nd}(s)$	-2,323	0,282
Netúnio		
$\text{NpO}_3^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	2,04	
$\text{NpO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2^+$	1,236	0,058
$\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,567	-3,30
$\text{Np}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Np}^{3+}$	0,157	1,53
$\text{Np}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Np}(s)$	-1,768	0,18
Nióbio		
$\frac{1}{2}\text{Nb}_2\text{O}_5(s) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NbO}_2(s) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-0,248	-0,460
$\frac{1}{2}\text{Nb}_2\text{O}_5(s) + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nb}(s) + \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$	-0,601	-0,381
$\text{NbO}_2(s) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NbO}(s) + \text{H}_2\text{O}$	-0,646	-0,347
$\text{NbO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nb}(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,690	-0,361
Níquel		
$\text{NiOOH}(s) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	2,05	-1,17
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(s)$	-0,236	0,146
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_3^{2-} + \text{CN}^-$	-0,401	
$\text{Ni}(\text{OH})_2(s) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(s) + 2\text{OH}^-$	-0,714	-1,02

(Continua)

Reação	E° (volts)	dE°/dT (mV/K)
Nitrogênio		
$\text{HN}_3 + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{NH}_4^+$	2,079	0,147
$\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	1,769	-0,461
$2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	1,587	-1,359
$\text{NO}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g})$	1,46	
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1,40	-0,60
$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,33	-0,44
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+$	1,250	-0,28
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	0,984	0,649
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,955	0,028
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,940	-0,282
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	0,798	0,107
$\text{N}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+$	0,274	-0,616
$\text{N}_2(\text{g}) + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0,214	-0,78
$\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{OH}^+$	-1,83	-0,96
$\frac{3}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HN}_3$	-3,334	-2,141
Ósmio		
$\text{OsO}_4(\text{s}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Os}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0,834	-0,458
$\text{OsCl}_6^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{OsCl}_6^{3-}$	0,85	HCl 1F
Ouro		
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{s})$	1,69	-1,1
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}^+$	1,41	
$\text{AuCl}_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$	1,154	
$\text{AuCl}_4^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$	0,926	
Oxigênio		
$\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2,56	-1,0
$\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2,430 1	-1,148 4
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2,075	-0,489
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,763	-0,698
$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	1,44	-0,7
$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	1,229 1	-0,845 6
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0,695	-0,993
$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2$	-0,05	-1,3
Paládio		
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{s})$	0,915	0,12
$\text{PdO}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	0,79	-0,33
$\text{PdCl}_6^{4-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{s}) + 6\text{Cl}^-$	0,615	
$\text{PdO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PdO}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$	0,64	-1,2
Platina		
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{s})$	1,18	-0,05
$\text{PtO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,92	-0,36
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-$	0,755	
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,68	
Plutônio		
$\text{PuO}_2^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{s})$	1,585	0,39
$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,000	-1,615 1
$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+}$	1,006	1,441
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+$	0,966	0,03
$\text{PuO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,369	-0,38
$\text{Pu}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{s})$	-1,978	0,23
Potássio		
$\text{K}^+ + \text{e}^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{K}(\text{em Hg})$	-1,975	
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$	-2,936	-1,074
Praseodímio		
$\text{Pr}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+}$	3,2	1,4
$\text{Pr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{s})$	-2,353	0,291

(Continua)

Reação	E° (volts)	dE°/dT (mV/K)
Prata		
$\text{Ag}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	{ 2,000 HClO ₄ 4F 1,989	0,99
$\text{Ag}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$		
$\text{AgO}(s) + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O}(s) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1,929 HNO ₃ 4 F	-0,989
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	1,9	
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1,40	
$\text{AgN}_3(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{N}_3^-$	0,799 3	
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	0,465	
$\text{AgBr}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Br}^-$	0,293	
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	{ 0,222 0,197 KCl saturado	
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	0,071	
$\text{Ag}_2\text{S}(s) + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s) + \text{SH}^-$	0,017	
	-0,152	
	-0,272	
Promécio		
$\text{Pm}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Pm}(s)$	-2,30	0,29
Rádio		
$\text{Ra}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ra}(s)$	-2,80	-0,44
Rênio		
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{ReO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}$	0,72	-1,17
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{ReO}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,510	-0,70
Ródio		
$\text{Rh}^{6+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Rh}^{3+}$	1,48 HClO ₄ 1F	0,4
$\text{Rh}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Rh}^{3+}$	1,44 H ₂ SO ₄ 3 F	
$\text{RhCl}_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons \text{RhCl}_6^{3-}$	1,2	
$\text{Rh}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Rh}(s)$	0,76	
$2\text{Rh}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Rh}_2^{4+}$	0,7	
$\text{RhCl}_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Rh}(s) + 6\text{Cl}^-$	0,44	
Rubídio		
$\text{Rb}^+ + e^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Rb}(em \text{ Hg})$	-1,970	-1,140
$\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}(s)$	-2,943	
Rutênio		
$\text{RuO}_4^- + 6\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,53	-0,467
$\text{Ru}(\text{dipiridil})_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{dipiridil})_3^{2+}$	1,29	
$\text{RuO}_4(s) + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(s) + 4\text{H}_2\text{O}$	1,032	
$\text{Ru}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(s)$	0,8	
$\text{Ru}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(s)$	0,60	
$\text{Ru}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+}$	0,24	
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0,214	
Samário		
$\text{Sm}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sm}(s)$	-2,304	0,279
$\text{Sm}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sm}(s)$	-2,68	-0,28
Selênio		
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,150	0,483
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Se}(s) + 3\text{H}_2\text{O}$	0,739	-0,562
$\text{Se}(s) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}(g)$	-0,082	0,238
$\text{Se}(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$	-0,67	-1,2
Silício		
$\text{Si}(s) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{SiH}_4(g)$	-0,147	-0,196
$\text{SiO}_2(s, \text{quartzo}) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Si}(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,990	-0,374
$\text{SiF}_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Si}(s) + 6\text{F}^-$	-1,24	
Sódio		
$\text{Na}^+ + e^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Na}(em \text{ Hg})$	-1,959	-1,550
$\text{Na}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2(g) + e^- \rightleftharpoons \text{NaH}(s)$	-2,367	
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}(s)$	-2,714 3	

(Continua)

Reação	E° (volts)	dE°/dT (mV/K)
Tálio		
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,280 \\ 0,77 \\ 1,22 \\ 1,23 \\ 1,26 \end{array} \right.$ $\begin{array}{l} \\ HCl \text{ 1 F} \\ H_2SO_4 \text{ 1 F} \\ HNO_3 \text{ 1 F} \\ HClO_4 \text{ 1 F} \end{array}$	0,97
$Tl^+ + e^- + Hg \rightleftharpoons Tl(em \ Hg)$	-0,294	
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	-0,336	-1,312
$TlCl(s) + e^- \rightleftharpoons Tl(s) + Cl^-$	-0,557	
Tântalo		
$Ta_2O_5(s) + 10H^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2Ta(s) + 5H_2O$	-0,752	-0,377
Tecnécio		
$TcO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons TcO_2(s) + 4OH^-$	-0,366	-1,82
$TcO_4^- + 4H_2O + 7e^- \rightleftharpoons Tc(s) + 8OH^-$	-0,474	-1,46
Telúrio		
$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Te(s) + 6OH^-$	-0,47	-1,39
$2Te(s) + 2e^- \rightleftharpoons Te_2^{2-}$	-0,84	
$Te(s) + 2e^- \rightleftharpoons Te^{2-}$	-0,90	-1,0
Térbio		
$Tb^{4+} + e^- \rightleftharpoons Tb^{3+}$	3,1	1,5
$Tb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Tb(s)$	-2,28	0,350
Titânio		
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	0,1	-0,6
$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-0,9	1,5
$TiO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ti(s) + 2H_2O$	-1,076	0,365
$TiF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Ti(s) + 6F^-$	-1,191	
$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	-1,60	-0,16
Tório		
$Th^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Th(s)$	-1,826	0,557
Túlio		
$Tm^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Tm(s)$	-2,319	0,394
Tungstênio		
$W(CN)_8^{3-} + e^- \rightleftharpoons W(CN)_8^{4-}$	0,457	
$W^{6+} + e^- \rightleftharpoons W^{5+}$	0,26	$HCl \text{ 12 F}$
$WO_3(s) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons W(s) + 3H_2O$	-0,091	-0,389
$W^{5+} + e^- \rightleftharpoons W^{4+}$	-0,3	$HCl \text{ 12 F}$
$WO_2(s) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons W(s) + 4OH^-$	-0,982	-1,197
$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \rightleftharpoons W(s) + 8OH^-$	-1,060	-1,36
Urânio		
$UO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0,39	-3,4
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0,273	-1,582
$UO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons UO_2^+$	0,16	0,2
$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	-0,577	1,61
$U^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons U(s)$	-1,642	0,16
Vanádio		
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1,001	-0,901
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0,337	-1,6
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	-0,255	1,5
$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	-1,125	-0,11
Xenônio		
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons XeO_3 + 3H_2O$	2,38	0,0
$XeF_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Xe(g) + 2HF$	2,2	
$XeO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Xe(g) + 3H_2O$	2,1	-0,34

(Continua)

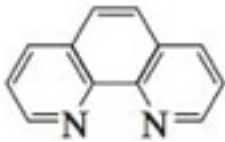
Reação	E° (volts)	dE°/dT (mV/K)
Zinco		
$\text{ZnOH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,497	0,03
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$	-0,762	0,119
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Zn(em Hg)}$	-0,801	
$\text{Zn(NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + 4\text{NH}_3$	-1,04	
$\text{ZnCO}_3(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,06	
$\text{Zn(OH)}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + 3\text{OH}^-$	-1,183	
$\text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + 4\text{OH}^-$	-1,199	
$\text{Zn(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + 2\text{OH}^-$	-1,249	-0,999
$\text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + 2\text{OH}^-$	-1,260	-1,160
$\text{ZnS(s)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + \text{S}^{2-}$	-1,405	
Zircônio		
$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr(s)}$	-1,45	0,67
$\text{ZrO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,473	-0,344

Íons reagentes	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4	log β_5	log β_6	Temperatura (°C)	Força iônica (μ , M)
Acetato, CH_3CO_2^-								
Ag^+	0,73	0,64					25	0
Ca^{2+}	1,24						25	0
Cd^{2+}	1,93	3,15					25	0
Cu^{2+}	2,23	3,63					25	0
Fe^{2+}	1,82						25	0,5
Fe^{3+}	3,38	7,1	9,7				20	0,1
Mg^{2+}	1,25						25	0
Mn^{2+}	1,40						25	0
Na^+	-0,18						25	0
Ni^{2+}	1,43						25	0
Zn^{2+}	1,28	2,09					20	0,1
Amônia, NH_3								
Ag^+	3,31	7,23					25	0
Cd^{2+}	2,51	4,47	5,77	6,56			30	0
Co^{2+}	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39	30	0
Cu^{2+}	3,99	7,33	10,06	12,03			30	0
Hg^{2+}	8,8	17,5	18,50	19,28			22	2
Ni^{2+}	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01	30	0
Zn^{2+}	2,18	4,43	6,74	8,70			30	0
Cianeto, CN^-								
Ag^+		20	21				20	0
Cd^{2+}	5,18	9,60	13,92	17,11			25	?
Cu^+		24	28,6	30,3			25	0
Ni^{2+}				30			25	0
Ti^{3+}	13,21	26,50	35,17	42,61			25	4
Zn^{2+}		11,07	16,05	19,62			25	0
Etilenodiamino (1,2-diaminoetano), $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$								
Ag^+	4,70	7,70	9,7				20	0,1
Cd^{2+}	5,69	10,36	12,80				25	0,5
Cu^{2+}	10,66	19,99					20	0
Hg^{2+}	14,3	23,3	23,2				25	0,1
Ni^{2+}	7,52	13,84	18,33				20	0
Zn^{2+}	5,77	10,83	14,11				20	0
Hidróxido, OH^-								
Ag^+	2,0	3,99					25	0
Al^{3+}	9,00	17,9	25,2	33,3			25	0
	log $\beta_{22} = 20,3$		log $\beta_{43} = 42,1$					
Ba^{2+}	0,64						25	0
Bi^{3+}	12,9	23,5	33,0	34,8			25	0
	log $\beta_{126} = 165,3$ ($\mu = 1$)							
Be^{2+}	8,6	14,4	18,8	18,6			25	0
	log $\beta_{12} = 10,82$ ($\mu = 0,1$)		log $\beta_{33} = 32,54$ ($\mu = 0,1$)		log $\beta_{65} = 66,24$ ($\mu = 3$)		log $\beta_{86} = 85$ ($\mu = 0$)	
Ca^{2+}	1,30						25	0
Cd^{2+}	3,9	7,7	10,3	12,0			25	0
			($\mu = 3$)	($\mu = 3$)				
	log $\beta_{12} = 4,6$		log $\beta_{44} = 23,2$					
Ce^{3+}	4,9						25	3
	log $\beta_{22} = 12,4$		log $\beta_{53} = 35,1$					
Co^{2+}	4,3	9,2	10,5	9,7			25	0
	log $\beta_{12} = 3$		log $\beta_{44} = 25,5$					
Co^{3+}	13,52						25	3

*A constante de formação global (cumulativa), β_n , é a constante de equilíbrio para a reação $M + nL \rightleftharpoons ML_n$: $\beta_n = [ML_n]/[M][L]^n$. β_n está relacionada com as constantes de formação escalonadas (K_i) por $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$ (Boxe 6-2). β_{nm} é a constante de formação cumulativa para a reação $mM + nL \rightleftharpoons M_n L_n$: $\beta_{nm} = [M_n L_n]/[M]^m [L]^n$. O subscrito n se refere ao ligante e m se refere ao metal. Dados de L. G. Sillén e A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes* (London: The Chemical Society, Special Publications N° 17 and 25, 1964 and 1971); e A. E. Martell, R. M. Smith, and R. J. Motekaitis, *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database 46* (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2001).

Íons reagentes	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$	Temperatura (°C)	Força iônica (μ , M)
Cr ²⁺	8,5						25	1
Cr ³⁺	10,34	17,3 ($\mu = 0,1$)					25	0
Cu ²⁺	$\log \beta_{22} = 24,0$ ($\mu = 1$) 6,5	$\log \beta_{43} = 37,0$ ($\mu = 1$) 11,8	$\log \beta_{44} = 50,7$ ($\mu = 2$) 14,5 ($\mu = 1$)	15,6 ($\mu = 1$)			25	0
Fe ²⁺	$\log \beta_{12} = 8,2$ ($\mu = 3$) 4,6	$\log \beta_{22} = 17,4$ 7,5	$\log \beta_{43} = 35,2$ 13	10			25	0
Fe ³⁺	11,81	23,4		34,4			25	0
Ga ³⁺	$\log \beta_{22} = 25,14$ 11,4	$\log \beta_{43} = 49,7$ 22,1		39,4			25	0
Gd ³⁺	4,9		31,7				25	3
Hf ⁴⁺	$\log \beta_{22} = 14,14$ 13,7				52,8		25	0
Hg ₂ ²⁺	8,7						25	0,5
Hg ²⁺	$\log \beta_{12} = 11,5$ ($\mu = 3$) 10,60	$\log \beta_{45} = 48,24$ ($\mu = 3$) 21,8	20,9				25	0
In ³⁺	$\log \beta_{12} = 10,7$ 10,1	$\log \beta_{33} = 35,6$ 20,2	29,5	33,8			25	0
La ³⁺	$\log \beta_{22} = 23,2$ ($\mu = 3$) 5,5	$\log \beta_{44} = 47,8$ ($\mu = 0,1$)			$\log \beta_{64} = 43,1$ ($\mu = 0,1$)		25	0
Li ⁺	$\log \beta_{22} = 10,7$ ($\mu = 3$) 0,36	$\log \beta_{95} = 38,4$					25	0
Mg ²⁺	2,6	-0,3 ($\mu = 3$)					25	0
Mn ²⁺	$\log \beta_{44} = 18,1$ ($\mu = 3$) 3,4			7,7			25	0
Na ⁺	$\log \beta_{12} = 6,8$ 0,1	$\log \beta_{32} = 18,1$					25	0
Ni ²⁺	4,1	9	12				25	0
Pb ²⁺	$\log \beta_{12} = 4,7$ ($\mu = 1$) 6,4	$\log \beta_{44} = 28,3$ 10,9	13,9				25	0
Pd ²⁺	$\log \beta_{12} = 7,6$ 13,0	$\log \beta_{43} = 32,1$ 25,8	$\log \beta_{44} = 36,0$	$\log \beta_{86} = 68,4$			25	0
Rh ³⁺	10,67						25	2,5
Sc ³⁺	9,7	18,3	25,9	30			25	0
Sn ²⁺	$\log \beta_{22} = 22,0$ 10,6	$\log \beta_{53} = 53,8$ 20,9	25,4				25	0
Sr ²⁺	$\log \beta_{22} = 23,2$ 0,82	$\log \beta_{43} = 49,1$					25	0
Th ⁴⁺	10,8	21,1		41,1 ($\mu = 3$)			25	0
Ti ³⁺	$\log \beta_{22} = 23,6$ ($\mu = 3$) 12,7	$\log \beta_{32} = 33,8$ ($\mu = 3$)	$\log \beta_{53} = 53,7$ ($\mu = 3$)				25	0
Tl ⁺	$\log \beta_{22} = 24,6$ ($\mu = 1$) 0,79	-0,8 ($\mu = 3$)					25	0
Tl ³⁺	13,4	26,6	38,7	41,0			25	0
U ⁴⁺	13,4						25	0
VO ²⁺	8,3						25	0
Y ³⁺	$\log \beta_{22} = 21,3$ 6,3						25	0
Zn ²⁺	$\log \beta_{22} = 13,8$ 5,0	$\log \beta_{53} = 38,4$ 10,2	13,9	15,5			25	0
Zr ⁴⁺	$\log \beta_{12} = 5,5$ ($\mu = 3$) 14,3	$\log \beta_{44} = 27,9$ ($\mu = 3$)			54,0		25	0
	$\log \beta_{43} = 55,4$	$\log \beta_{84} = 106,0$						
Triacetatonitrilo, N(CH ₂ CO ₂ ⁻) ₃								
Ag ⁺	5,16						20	0,1
Al ³⁺	9,5						20	0,1
Ba ²⁺	4,83						20	0,1
Ca ²⁺	6,46						20	0,1
Cd ²⁺	10,0	14,6					20	0,1

(continua)

Íons reagentes	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$	Temperatura (°C)	Força iônica (μ , M)
Co ²⁺	10,0	13,9					20	0,1
Cu ²⁺	11,5	14,8					20	0,1
Fe ³⁺	15,91	24,61					20	0,1
Ga ³⁺	13,6	21,8					20	0,1
In ³⁺	16,9						20	0,1
Mg ²⁺	5,46						20	0,1
Mn ²⁺	7,4						20	0,1
Ni ²⁺	11,54						20	0,1
Pb ²⁺	11,47						20	0,1
Tl ⁺	4,75						20	0,1
Zn ²⁺	10,44						20	0,1
Oxalato, ⁻ O ₂ CCO ₂ ⁻								
Al ³⁺			15,60				20	0,1
Ba ²⁺	2,31						18	0
Ca ²⁺	1,66	2,69					25	1
Cd ²⁺	3,71						20	0,1
Co ²⁺	4,69	7,15					25	0
Cu ²⁺	6,23	10,27					25	0
Fe ³⁺	7,54	14,59	20,00				?	0,5
Ni ²⁺	5,16	6,5					25	0
Zn ²⁺	4,85	7,6					25	0
1,10-Fenantrolina, 								
Ag ⁺	5,02	12,07					25	0,1
Ca ²⁺	0,7						20	0,1
Cd ²⁺	5,17	10,00	14,25				25	0,1
Co ²⁺	7,02	13,72	20,10				25	0,1
Cu ²⁺	8,82	15,39	20,41				25	0,1
Fe ²⁺	5,86	11,11	21,14				25	0,1
Fe ³⁺			14,10				25	0,1
Hg ²⁺		19,65	23,4				20	0,1
Mn ²⁺	4,50	8,65	12,70				25	0,1
Ni ²⁺	8,0	16,0	23,9				25	0,1
Zn ²⁺	6,30	11,95	17,05				25	0,1

M	L									
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	IO ₃ ⁻	SCN ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
Li ⁺	0,23	—	—	—	—	—	—	—	0,64	—
Na ⁺	-0,2	-0,5	—	—	-0,55	-0,7	-0,4	—	0,72	1,27
K ⁺	-1,2 ^a	-0,5	—	-0,4	-0,19	-0,03	-0,27	—	0,85	—
Rb ⁺	—	-0,4	—	0,04	-0,08	0,15	-0,19	—	0,60	—
Cs ⁺	—	-0,2	0,03	-0,03	-0,02	0,23	-0,11	—	0,3	—
Ag ⁺	0,4	3,31	4,6	6,6	-0,1	-0,1	0,63	4,8	1,3	—
(CH ₃) ₄ N ⁺	—	0,04	0,16	0,31	—	0,27	—	—	—	—
Mg ²⁺	2,05	0,6	-1,4 ^d	—	—	—	0,72	-0,9 ^d	2,23	2,92
Ca ²⁺	0,63	0,2 ^b	—	—	0,5	—	0,89	—	2,36	3,20
Sr ²⁺	0,14	-0,22 ^a	—	—	0,6	—	1,00	—	2,2	2,81
Ba ²⁺	-0,20	-0,44 ^a	—	—	0,7	—	1,10	—	2,2	2,71
Zn ²⁺	1,3	0,4	-0,07	-1,5 ^d	0,4	—	—	1,33	2,34	4,76
Cd ²⁺	1,2	1,98	2,15	2,28	0,5	—	0,51 ^a	1,98	2,46	3,49 ^b
Hg ₂ ²⁺	—	—	—	—	0,08 ^f	—	—	—	1,30 ^f	—
Hg ²⁺	1,03 ^f	7,30	9,07 ^f	12,87 ^f	0,11 ^d	—	—	9,64	1,34 ^f	11,0 ^f
Sn ²⁺	—	1,64	1,16	0,70 ^e	0,44 ^a	—	—	0,83 ^a	—	—
Y ³⁺	4,81	-0,1 ^a	-0,15 ^a	—	—	—	—	-0,07 ^f	3,47	8,2
La ³⁺	3,60	-0,1 ^a	—	—	0,1 ^a	—	—	0,12 ^a	3,64	5,6 ^d
In ³⁺	4,65	2,32 ^c	2,01 ^c	1,64 ^c	0,18	—	—	3,15	1,85 ^a	—

*A menos que exista uma indicação em contrário, as condições são 25°C e $\mu = 0$.

a. $\mu = 1 M$; b. $\mu = 0,1 M$; c. $\mu = 0,7 M$; d. $\mu = 3 M$; e. $\mu = 4 M$; f. $\mu = 0,5 M$.

FONTE: A. E. Martell, R. M. Smith e R. J. Motekaitis, NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database 46 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2001).

A tabela neste apêndice apresenta, para diversos elementos, quais os padrões primários que são recomendáveis. Um *padrão para análise elementar* tem que conter uma quantidade conhecida do elemento desejado. Um *padrão de ajuste da matriz* tem que conter concentrações extremamente baixas de impurezas indesejáveis, tais como o analito. Por exemplo, se desejamos preparar 10 ppm de Fe em uma solução aquosa de NaCl a 10%, o NaCl não pode conter nenhuma impureza significativa de Fe, ou a impureza de Fe teria uma concentração maior do que o Fe deliberadamente adicionado.

Em vez de usar os compostos descritos na tabela, muitas pessoas adquirem soluções certificadas cujas concentrações são rastreáveis por meio de padrões do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (NIST ou obtidos em outras instituições congêneres). Referimo-nos a um *material rastreável pelo NIST*, como aquele cuja solução foi preparada a partir de um material-padrão do NIST, ou que foi comparada com um padrão do NIST por um procedimento analítico confiável.

Os fabricantes frequentemente expressam a pureza elementar por alguns números de 9s (noves). Esta nomenclatura decepcionante se fundamenta na medida de certas impurezas. Por exemplo, o Al puro 99,999% (cinco 9s), é certificado conter $\leq 0,001\%$ de impurezas *metálicas*, baseado nas análises de outros metais presentes. Entretanto, análises de C, H, N e O não são feitas. O Al pode conter 0,1% de Al_2O_3 e ainda ser considerado como tendo uma pureza de “cinco 9s”. Para um trabalho com mais exatidão, o teor de gás dissolvido em elementos sólidos também pode ser uma fonte de erros.

Carbonatos, óxidos e outros compostos podem não ter a estequiometria esperada. Por exemplo, TbO_2 terá um teor maior do que o esperado de Tb, se algum Tb_4O_7 estiver presente. A queima em atmosfera de O_2 pode ser útil, mas a estequiometria final nunca se define per-

feitamente. Carbonatos podem conter traços de bicarbonato, óxido e hidróxido. Queima em atmosfera de CO_2 pode melhorar a estequiometria. Os sulfatos podem conter algum HSO_4^- . Alguma forma de análise química pode ser necessária para assegurar que saibamos com o que realmente estamos trabalhando.

A maioria dos padrões metálicos se dissolve em HCl ou HNO_3 6 M, ou em uma mistura dos dois, possivelmente com aquecimento. A dissolução de metais e carbonatos em ácidos é acompanhada por espuma, de modo que os recipientes devem estar cobertos frouxamente por um vidro de relógio ou uma tampa de Teflon para evitar perda de material. O HNO_3 concentrado (16 M) pode *passivar* alguns metais, formando uma película insolúvel de óxido que evita a dissolução. Se tivermos a escolha entre usar padrões em pó ou em pedaços, a forma em pedaços é preferível, pois ela tem uma área superficial menor onde óxidos podem se formar e impurezas podem ser adsorvidas. Após cortarmos um metal puro para ser usado como padrão, ele deve ser decapado em uma solução diluída do ácido em que ele será dissolvido, de modo a remover os óxidos superficiais e contaminações provenientes da ferramenta de corte. O metal é então bem lavado com água e seco em um dessecador a vácuo.

Soluções diluídas contendo íons metálicos são melhor preparadas em frascos de Teflon ou plástico, pois o vidro é um trocador iônico capaz de substituir o analito. Encontram-se comercialmente disponíveis vials de vidro especialmente limpos para análise de substâncias orgânicas em nível de traço. Como as dissoluções volumétricas raramente são mais exatas que 0,1%, diluições gravimétricas são exigidas para uma exatidão maior. Naturalmente, as massas devem ser corrigidas para o empuxo pela Equação 2-1. A evaporação de soluções-padrão é uma fonte de erro que pode ser evitada se a massa do frasco que contém o reagente é registrada após cada vez que ele é usado. Se a massa varia entre as vezes em que o reagente é usado, certamente o conteúdo do frasco está evaporando.

Padrões para calibração

Elemento	Origem ^a	Pureza	Comentários ^b
Li	SRM 924 (Li_2CO_3) Li_2CO_3	100,05 \pm 0,02% cinco-seis 9s	E; secar a 200°C por 4 h. M; pureza calculada a partir das impurezas. Estequiometria desconhecida.
Na	SRM 919 ou 2201 (NaCl) Na_2CO_3	99,9% três 9s	E; secar por 24 h em $Mg(ClO_4)_2$. M; pureza baseada nas impurezas metálicas.
K	SRM 918 (KCl) SRM 999 (KCl) K_2CO_3	99,9% 52,435 \pm 0,004% K cinco-seis 9s	E; secar por 24 h em $Mg(ClO_4)_2$. E; queimar o material a 500°C por 4 h. M; pureza baseada nas impurezas metálicas.
Rb	SRM 984 (RbCl) Rb_2CO_3	99,90 \pm 0,02%	E; higroscópico. Secar por 24 h em $Mg(ClO_4)_2$. M
Cs	Cs_2CO_3		M
Be	metal	três 9s	E, M; pureza baseada nas impurezas metálicas.
Mg	SRM929	100,01 \pm 0,4% 5,403 \pm 0,022% Mg cinco 9s	E; padrão de gluconato de magnésio para uso clínico. Secar por 24 h com $Mg(ClO_4)_2$. E; pureza baseada nas impurezas metálicas.
Ca	metal SRM 915 ($CaCO_3$) ($CaCO_3$)	três 9s cinco 9s	E; usar sem secar. E, M; secar a 200°C por 4 h em CO_2 . O usuário tem que determinar a estequiometria.
Sr	SRM 987 ($SrCO_3$) $SrCO_3$	99,8% cinco 9s	E; queimar o material para estabelecer a estequiometria. Secar a 110°C por 4 h. M; pode estar até 1% fora da estequiometria. Queimar para estabelecer a estequiometria. Secar a 200°C por 4 h.
Ba	$BaCO_3$	quatro-cinco 9s	M; secar a 200°C por 4 h.

Metais de transição: Use metais puros (normalmente \geq quatro 9s) para padrões elementares ou de matriz. Ensaios se baseiam nas impurezas e não incluem gases dissolvidos.

Lantanídeos: Use metais puros (normalmente \geq quatro 9s) para padrões elementares e óxidos como padrões de matriz. Os óxidos podem ser difíceis de secar e podem apresentar uma estequiometria indefinida.

a. O Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos se refere aos Materiais de Referência Padrão pela sigla SRM.

b. E significa padrão elementar para análise; M significa padrão de ajuste de matriz.

FONTE: J. R. Moody, R. R. Greenberg, K. W. Pratt e T. C. Rains, “Recommended Inorganic Chemical for Calibration,” *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1203A.

Padrões para calibração (continuação)

Elemento	Origem ^a	Pureza	Comentários ^b
B	SRM 951 (H ₃ BO ₃)	100,00 ± 0,01	E; expor à umidade atmosférica (~35%) por 30 min antes de usar.
Al	metal	cinco 9s	E, M; Al metálico disponível como SRM 1257.
Ga	metal	cinco 9s	E, M; Ga metálico disponível como SRM 994.
In	metal	cinco 9s	E, M
Tl	metal	cinco 9s	E, M; Tl metálico disponível como SRM 997.
C			Sem recomendações.
Si	metal	seis 9s	E, M; SiO ₂ disponível como SRM 990.
Ge	metal	cinco 9s	E, M
Sn	metal	seis 9s	E, M; Sn metálico disponível como SRM 741.
Pb	metal	cinco 9s	E, M; Disponível dentro de várias especificações SRM.
N	NH ₄ Cl	seis 9s	E; pode ser preparado a partir de HCl + NH ₃ .
	N ₂	>três 9s	E
	HNO ₃	seis 9s	M; contaminado com NO _x . Pureza baseada nas impurezas.
P	SRM 194 (NH ₄ H ₂ PO ₄)	três 9s	E
	P ₂ O ₅	cinco 9s	E, M; difícil de manter seco.
	H ₃ PO ₄	quatro 9s	E; tem que titular 2 hidrogênios para estar certo da estequiometria.
As	metal	cinco 9s	E, M
	SRM 83d (As ₂ O ₃)	99,992 6 ± 0,003 0%	Padrão Redox. Como ensaio não é assegurado.
Sb	metal	quatro 9s	E, M
Bi	metal	cinco 9s	E, M
O	H ₂ O	oito 9s	E, M; contém gases dissolvidos.
	O ₂	>quatro 9s	E
S	elemento	seis 9s	E, M; difícil de secar. Outras fontes são o H ₂ SO ₄ , o Na ₂ SO ₄ e o K ₂ SO ₄ . A estequiometria tem que ser verificada (por exemplo, SO ₃ ²⁻ não deve estar presente).
Se	metal	cinco 9s	E, M; Se metálico disponível como SRM 726.
Te	metal	cinco 9s	E, M
F	NaF	quatro 9s	E, M; sem orientações confiáveis para secagem.
Cl	NaCl	quatro 9s	E, M; secar por 24 h em Mg(ClO ₄) ₂ . Vários SRM disponíveis (NaCl e KCl).
Br	KBr	quatro 9s	E, M; necessário secar e verificar a estequiometria.
	Br ₂	quatro 9s	E
I	I ₂ sublimado	seis 9s	E
	KI	três 9s	E, M
	KIO ₃	três 9s	Estequiometria indefinida.

SOLUÇÕES DOS EXERCÍCIOS

Capítulo 1

1-A. (a) $\frac{(25,00 \text{ mL})(0,7914 \text{ g/mL})/(32,042 \text{ g/mol})}{0,5000 \text{ L}} = 1,235 \text{ M}$

(b) 500,0 mL da solução pesam $(1,454 \text{ g/mL}) \times (500,0 \text{ mL}) = 727,0 \text{ g}$ e contêm 25,00 mL (= 19,78 g) de metanol. A massa de clorofórmio em 500 mL deve ser de $727,0 - 19,78 = 707,2 \text{ g}$. A molalidade do metanol é

$$\begin{aligned} \text{Molalidade} &= \frac{\text{número de mols de metanol}}{\text{kg de clorofórmio}} \\ &= \frac{(19,78 \text{ g})/(32,042 \text{ g/mol})}{0,7072 \text{ kg}} = 0,8729 \text{ m} \end{aligned}$$

Se você mantiver todos os números na sua calculadora, a resposta é 0,8731 m. Você encontrará pequenas diferenças em muitas respostas neste livro devido a arredondamentos em cálculos intermediários.

1-B. (a) $\left(\frac{48,0 \text{ g de HBr}}{100,0 \text{ g de solução}}\right) \left(1,50 \frac{\text{g de solução}}{\text{mL de solução}}\right) = \left(\frac{0,720 \text{ g de HBr}}{\text{mL de solução}}\right)$
 $= \left(\frac{720 \text{ g de HBr}}{\text{L de solução}}\right)$

Concentração formal = $\frac{720 \text{ g de HBr/L}}{80,912 \text{ g/mol}} = 8,90 \text{ M}$

(b) $\frac{36,0 \text{ g de HBr}}{0,480 \text{ g de HBr/g de solução}} = 75,0 \text{ g de solução}$

(c) $233 \text{ mmol} = 0,233 \text{ mol}$

$\frac{0,233 \text{ mol}}{8,90 \text{ mol/L}} = 0,0262 \text{ L} = 26,2 \text{ mL}$

(d) $M_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$

$(8,90 \text{ M}) \cdot (x \text{ mL}) = (0,160 \text{ M}) \cdot (250 \text{ mL}) \Rightarrow x = 4,49 \text{ mL}$

1-C. Cada mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (MF 164,088) contém 2 mols de NO_3^- (MF 62,005), de modo que a fração de massa que é nitrato é

$$\left(\frac{2 \text{ mols de } \text{NO}_3^-}{\text{mol de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2}\right) \left(\frac{62,005 \text{ g de } \text{NO}_3^-/\text{mol de } \text{NO}_3^-}{164,088 \text{ g de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{mol de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2}\right)$$

$$= 0,7557 \frac{\text{g de } \text{NO}_3^-}{\text{g de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$$

Se o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ tem uma concentração de 12,6 ppm, a concentração de NO_3^- dissolvido é $(0,7557)(12,6 \text{ ppm}) = 9,52 \text{ ppm}$.

1-D. (a) Massa fórmula do ácido ascórbico
 $= 6(\text{massa atômica do C}) + 8(\text{massa atômica do H}) + 6(\text{massa atômica do O})$
 $= 6(12,0107) + 8(1,00794) + 6(15,9994) = 176,124 \text{ g/mol}$

(b) $\frac{0,1970 \text{ g de ácido ascórbico}}{176,124 \text{ g/mol}} = 1,1185 \text{ mmol}$

Molaridade do $\text{I}_3^- = 1,1185 \text{ mmol}/29,41 \text{ mL}$
 $= 0,03803 \text{ M}$

(c) $31,63 \text{ mL de } \text{I}_3^- = 1,203 \text{ mmol de } \text{I}_3^-$
 $= 1,203 \text{ mmol de ácido ascórbico}$
 $= 0,2119 \text{ g} = 49,94\% \text{ do tablete}$

1-E. (a) $\frac{0,824 \text{ g de ácido}}{204,221 \text{ g/mol}} = 4,0348 \text{ mmol}$, número de mmol de NaOH

está contido em 0,038314 kg de solução de NaOH

$$\Rightarrow \text{concentração} = \frac{4,0348 \times 10^{-3} \text{ mol de NaOH}}{0,038314 \text{ kg de solução}}$$

$$= 0,10531 \text{ mol/kg de solução}$$

(b) mol de NaOH = $(0,057911 \text{ kg})(0,10531 \text{ mol/kg}) = 6,0986 \text{ mmol}$
 Como 2 mols de NaOH reagem com 1 mol de H_2SO_4 ,

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{\frac{1}{2}(6,0986 \text{ mmol})}{10,00 \text{ mL}} = 0,305 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 0,305 \text{ M}$$

Capítulo 2

2-A. (a) A 15°C, massa específica da água = 0,9991026 g/mL,

$$m = \frac{(5,3974 \text{ g}) \left(1 - \frac{0,0012 \text{ g/mL}}{8,0 \text{ g/mL}}\right)}{\left(1 - \frac{0,0012 \text{ g/mL}}{0,9991026 \text{ g/mL}}\right)} = 5,4031 \text{ g}$$

(b) A 25°C, massa específica da água = 0,9970479 g/mL e $m = 5,4031 \text{ g}$,

2-B. Use a Eq. 2-1 com $m' = 0,2961 \text{ g}$, $d_a = 0,0012 \text{ g/mL}$,
 $d_w = 8,0 \text{ g/mL}$ e $d = 5,24 \text{ g/mL} \Rightarrow m = 0,2963 \text{ g}$.

2-C. $\frac{c'}{d'} = \frac{c}{d}$

Mantenha o primeiro a 16°C:

$$\Rightarrow \frac{c' \text{ a } 16^\circ\text{C}}{0,9989460 \text{ g/mL}} = \frac{0,05138 \text{ M}}{0,9972995 \text{ g/mL}}$$

$\Rightarrow c' \text{ a } 16^\circ\text{C} = 0,05146 \text{ M}$

2-D. A coluna 3 da Tabela 2-7 nos indica que a água ocupa 1,0033 mL/g a 22°C. Portanto, $(15,569 \text{ g}) \times (1,0033 \text{ mL/g}) = 15,620 \text{ mL}$.

Capítulo 3

3-A. (a) $[12,41 (\pm 0,09) \div 4,16 (\pm 0,01)] \times 7,0682 (\pm 0,0004)$

$$= \frac{12,41 (\pm 0,725\%) \times 7,0682 (\pm 0,0057\%)}{4,16 (\pm 0,240\%)}$$

$$= 21,086 (\pm 0,764\%) \text{ (porque } \sqrt{0,725^2 + 0,0057^2 + 0,240^2} = 0,764)$$

$$= 21,09 (\pm 0,16) \text{ ou } 21,1 (\pm 0,2)$$

Incerteza relativa = $\frac{0,16}{21,09} \times 100 = 0,8\%$

(b) $[3,26 (\pm 0,10) \times 8,47 (\pm 0,05)] - 0,18 (\pm 0,06)$
 $= [3,26 (\pm 3,07\%) \times 8,47 (\pm 0,59\%)] - 0,18 (\pm 0,06)$
 $= [27,612 (\pm 3,13\%)] - 0,18 (\pm 0,06)$
 $= [27,612 (\pm 0,864)] - 0,18 (\pm 0,06)$
 $= [27,43 (\pm 0,87)] \text{ ou } 27,4 (\pm 0,9); \text{ incerteza relativa} = 3,2\%$

(c) $6,843 (\pm 0,008) \times 10^4 \div [2,09 (\pm 0,04) - 1,63 (\pm 0,01)]$

$= \frac{6,843 (\pm 0,008) \times 10^4}{[0,46 (\pm 0,0412)]}$

$= \frac{6,843 (\pm 0,117\%) \times 10^4}{[0,46 (\pm 8,96\%)]} = 1,49 (\pm 8,96\%) \times 10^5$
 $= 1,49 (\pm 0,13) \times 10^5; \text{ incerteza relativa} = 9,0\%$

(d) $\%e_y = \frac{1}{2}\%e_x = \frac{1}{2} \left(\frac{0,08}{3,24} \times 100\right) = 1,235\%$
 $(3,24 \pm 0,08)^{1/2} = 1,80 \pm 1,235\%$
 $= 1,80 \pm 0,022 (\pm 1,2\%)$

(e) $\%e_y = 4\%e_x = 4 \left(\frac{0,08}{3,24} \times 100\right) = 9,877\%$
 $(3,24 \pm 0,08)^4 = 110,20 \pm 9,877\%$
 $= 1,10 (\pm 0,11) \times 10^2 (\pm 9,9\%)$

(f) $e_y = 0,43429 \frac{e_x}{x} = 0,43429 \left(\frac{0,08}{3,24}\right) = 0,0107$
 $\log(3,24 \pm 0,08) = 0,5105 \pm 0,0107$
 $= 0,51 \pm 0,01 (\pm 2,1\%)$

(g) $\frac{e_y}{y} = 2,3026 e_x = 2,3026 (0,08) = 0,184$
 $10^{3,24 \pm 0,08} = 1,74 \times 10^3 \pm 18,4\%$
 $= 1,74 (\pm 0,32) \times 10^3 (\pm 18\%)$

3-B. (a) 2,000 L de NaOH 0,169 M (MF 39,997) necessita 0,338 mol = 13,52 g de NaOH.

$$\frac{13,52 \text{ g de NaOH}}{0,534 \text{ g de NaOH/g de solução}} = 25,32 \text{ g de solução}$$

$$\frac{25,32 \text{ g de solução}}{1,52 \text{ g de solução/mL de solução}} = 16,6 \text{ mL}$$

(b) Molaridade =

$$\frac{[16,66 (\pm 0,10) \text{ mL}] \left[1,52 (\pm 0,01) \frac{\text{g de solução}}{\text{mL}} \right] \left[0,534 (\pm 0,004) \frac{\text{g de NaOH}}{\text{g de solução}} \right]}{\left(39,997 \frac{\text{g de NaOH}}{\text{mol}} \right) (2,000 \text{ L})}$$

Como os erros relativos na massa fórmula e no volume final são desprezíveis (≈ 0), podemos escrever

$$\text{Erro relativo na molaridade} = \sqrt{\left(\frac{0,10}{16,66}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1,52}\right)^2 + \left(\frac{0,004}{0,534}\right)^2} = 1,16\%$$

$$\text{Molaridade} = 0,169 (\pm 0,002)$$

3-C. 0,050 0 ($\pm 2\%$) mol =

$$\frac{[4,18 (\pm x) \text{ mL}] \left[1,18 (\pm 0,01) \frac{\text{g de solução}}{\text{mL}} \right] \left[0,370 (\pm 0,005) \frac{\text{g NaCl}}{\text{g de solução}} \right]}{\left(36,461 \frac{\text{g de HCl}}{\text{mol}} \right)}$$

Análise do erro:

$$(0,02)^2 = \left(\frac{x}{4,18}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1,18}\right)^2 + \left(\frac{0,005}{0,370}\right)^2$$

$$x = 0,05 \text{ mL}$$

3-D. Massas atômicas da tabela periódica:

$$\text{N: } 14,006 7 \pm 0,000 2$$

$$\text{H: } 1,007 94 \pm 0,000 07$$

Incertezas-padrão a partir da distribuição retangular:

$$\text{N: } 0,000 2/\sqrt{3} = 0,000 12$$

$$\text{H: } 0,000 07/\sqrt{3} = 0,000 040$$

$n \times (\text{massa atômica} \pm \text{incerteza-padrão})$:

$$\text{N: } 14,006 7 \pm 0,000 12 = 14,006 7 \pm 0,000 12$$

$$3\text{H: } 3(1,007 94 \pm 0,000 040) = 3,023 82 \pm 0,000 12$$

$$\text{NH}_3: 17,030 52 \pm \sqrt{0,000 12^2 + 0,000 12^2}$$

$$= 17,030 52 \pm 0,000 17 = 17,030 5 \pm 0,000 2$$

$$\text{Incerteza relativa percentual} = 100 \times \frac{0,000 17}{17,030 5} = 0,001 0\%$$

Capítulo 4

4-A. Média = $\frac{1}{5}(116,0 + 97,9 + 114,2 + 106,8 + 108,3)$

$$= 108,6_4$$

$$\text{Desvio-padrão} = \sqrt{\frac{(116,0 - 108,6_4)^2 + \dots + (108,3 - 108,6_4)^2}{5 - 1}}$$

$$= 7,1_4$$

$$\text{Faixa} = 116,0 - 97,9 = 18,1$$

$$\text{Intervalo de confiança de 90\%} = 108,6_4 \pm \frac{(2,132)(7,1_4)}{\sqrt{5}} = 108,6_4 \pm 6,8_1$$

$$G_{\text{calculado}} = |97,9 - 108,6_4| / 7,1_4 = 1,50$$

$$G_{\text{tabelado}} = 1,672 \text{ para 5 medidas}$$

Como $G_{\text{calculado}} < G_{\text{tabelado}}$, mantemos 97,9.

4-B.

	A	B	C	D
1	Cálculo do desvio-padrão			
2				
3		Dados = x	x - média	(x-média)^2
4		17,4	-0,44	0,1936
5		18,1	0,26	0,0676
6		18,2	0,36	0,1296
7		17,9	0,06	0,0036
8		17,6	-0,24	0,0576
9	soma =	89,2		0,452
10	média =	17,84		
11	des-pad =	0,3362		
12				
13	Fórmulas:	B9 = B4+B5+B6+B7+B8		
14		B10 = B9/5		
15		B11 = SQRT(D9/(5-1))		
16		C4 = B4-\$B\$10		
17		D4 = C4^2		
18		D9 = D4+D5+D6+D7+D8		
19				
20	Cálculos usando funções internas:			
21	soma =	89,2		
22	média =	17,84		
23	des-pad =	0,3362		
24				
25	Fórmulas:	B21 = SOMA(B4:B8)		
26		B22 = MÉDIA(B4:B8)		
27		B23 = DESVPAD(B4:B8)		

4-C. (a) Necessitamos determinar a fração da área da curva gaussiana entre $x = -\infty$ e $x = 40 860$ h. Quando $x = 40 860$, $z = (40 860 - 62 700) / 10 400 = -2,100 0$. A curva gaussiana é simétrica, de modo que a área de $-\infty$ até $-2,100 0$ é igual a área de $2,100 0$ até $+\infty$. A Tabela 4-1 nos diz que a área entre $z = 0$ e $z = 2,1$ é 0,482 1. Como a área de $z = 0$ até $z = \infty$ é 0,500 0, a área de $z = 2,100 0$ até $z = \infty$ é $0,500 0 - 0,482 1 = 0,017 9$. A fração de freios prevista como tendo sido 80% utilizada em menos de 40 860 milhas é 0,017 9 ou 1,79%.

(b) Em 57 500 milhas, $z = (57 500 - 62 700) / 10 400 = -0,500 0$. Em 71 020 milhas, $z = (71 020 - 62 700) / 10 400 = +0,800 0$. A área sob a curva gaussiana de $z = -0,500 0$ até $z = 0$ é igual a área de $z = 0$ até $z = +0,500 0$, que é 0,191 5 na Tabela 4-1. A área de $z = 0$ até $z = +0,800 0$ é 0,288 1. A área total de $z = -0,500 0$ até $z = +0,800 0$ é $0,191 5 + 0,288 1 = 0,479 6$. A fração esperada que esteja 80% gasta entre 57 500 e 71 020 milhas é 0,479 6 ou 47,96%.

4-D. As respostas nas células C4 e C9 da planilha eletrônica a seguir são (a) 0,052 e (b) 0,361.

	A	B	C
1	Média =	Des-pad =	
2	62700	10400	
3			
4	Área de $-\infty$ até 45800 =		0,052081
5	Área de $-\infty$ até 60000 =		0,397580
6	Área de $-\infty$ até 70000 =		0,758637
7			
8	Área de 60000 até 70000		
9		= C6 - C5 =	0,361056
10			
11	Fórmula:		
12	C4 = DIST.NORM(45800,A2,B2,VERDADEIRO)		

4-E. Para 117, 119, 111, 115, 120 $\mu\text{mol}/100\text{ mL}$, $\bar{x} = 116,4$ e $s = 3,58$. O intervalo de 95% de confiança para 4 graus de liberdade é

$$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 116,4 \pm \frac{(2,776)(3,58)}{\sqrt{5}} = 116,4 \pm 4,4$$

$$= 112,0 \text{ até } 120,8 \mu\text{mol}/100\text{ mL}$$

O intervalo de 95% de confiança não inclui o valor de 111 $\mu\text{mol}/100\text{ mL}$, de modo que a diferença é significativa.

4-F. (a) pg/g corresponde a 10^{-12} g/g, que é partes por trilhão.

(b) $F_{\text{calculado}} = 4,6^2/3,6^2 = 1,63 < F_{\text{tabelado}} = 5,05$ (para 5 graus de liberdade no numerador e no denominador). Desvios-padrão não são significativamente diferentes no nível de confiança de 95%.

(c) Como $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, podemos usar as Equações, 4-8 e 4-9,

$$s_{\text{agrupado}} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

$$= \sqrt{\frac{4,6^2(6 - 1) + 3,6^2(6 - 1)}{6 + 6 - 2}} = 4,13$$

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{agrupado}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|51,1 - 34,4|}{4,13} \sqrt{\frac{6 \cdot 6}{6 + 6}} = 7,00$$

Como $t_{\text{calculado}}(7,00) > t_{\text{tabelado}} (= 2,228 \text{ para } 10 \text{ graus de liberdade})$, a diferença é significativa no nível de confiança de 95%.

(d) $F_{\text{calculado}} = 3,6^2/1,2^2 = 9,00 > F_{\text{tabelado}} = 5,05$. Os desvios-padrão são significativamente diferentes no nível de confiança de 95%. Portanto, usamos as Equações 4-8a e 4-9a para comparar as médias:

$$\text{Graus de liberdade} = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2 - 1}}$$

$$= \frac{(3,6^2/6 + 1,2^2/6)^2}{\frac{(3,6^2/6)^2}{6 - 1} + \frac{(1,2^2/6)^2}{6 - 1}} = 6,10 \approx 6$$

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}} = \frac{|34,4 - 42,9|}{\sqrt{3,6^2/6 + 1,2^2/6}} = 5,49$$

Como $t_{\text{calculado}} (= 5,49) > t_{\text{tabelado}} (= 2,447 \text{ para } 6 \text{ graus de liberdade})$, a diferença é significativa no nível de confiança de 95%.

4-G. (a)

x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	d_i	d_i^2
0,00	0,466	0	0	-0,004 6	$2,12 \times 10^{-5}$
9,36	0,676	6,327	87,61	+0,001 6	$2,58 \times 10^{-6}$
18,72	0,883	16,530	350,44	+0,004 8	$2,31 \times 10^{-5}$
28,08	1,086	30,495	788,49	+0,004 0	$1,61 \times 10^{-5}$
37,44	1,280	47,923	1 401,75	-0,005 8	$3,34 \times 10^{-5}$
Soma:	93,60	101,275	2 628,29		$9,64 \times 10^{-5}$

$$D = \begin{vmatrix} \Sigma(x_i^2) & \Sigma x_i \\ \Sigma x_i & n \end{vmatrix}$$

$$= (2\,628,29)(5) - (93,60)(93,60) = 4\,380,5$$

$$m = \frac{\begin{vmatrix} \Sigma(x_i y_i) & \Sigma x_i \\ \Sigma y_i & n \end{vmatrix}}{D}$$

$$= \frac{(101,275)(5) - (93,60)(4,391)}{4\,380,5}$$

$$= 95,377 \div 4\,380,5 = 0,021\,773$$

$$b = \frac{\begin{vmatrix} \Sigma(x_i^2) & \Sigma(x_i y_i) \\ \Sigma x_i & \Sigma y_i \end{vmatrix}}{D}$$

$$= \frac{(2\,628,29)(4,391) - (101,275)(93,60)}{4\,380,5}$$

$$= 2\,061,48 \div 4\,380,5 = 0,470\,60$$

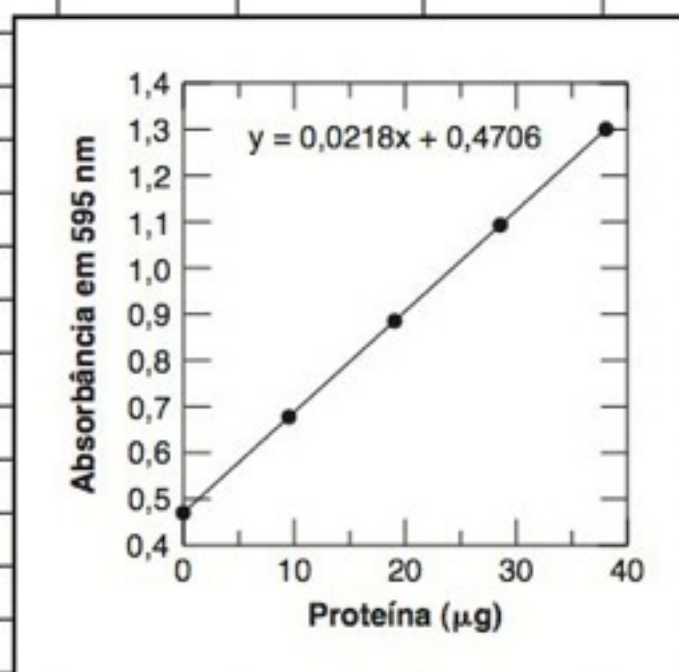
$$s_y^2 = \frac{\Sigma(d_i^2)}{n - 2} = \frac{9,64 \times 10^{-5}}{3}$$

$$= 3,21 \times 10^{-5}; s_y = 0,005\,67$$

$$s_m = \sqrt{\frac{s_y^2 n}{D}} = \sqrt{\frac{(3,21 \times 10^{-5})5}{4\,380,5}} = 0,000\,191$$

$$s_b = \sqrt{\frac{s_y^2 \Sigma(x_i^2)}{D}} = \sqrt{\frac{(3,21 \times 10^{-5})(2\,628,29)}{4\,380,5}} = 0,004\,39$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Planilha de Mínimos Quadrados								
2									
3		x	y						
4		0	0,466						
5		9,36	0,676						
6		18,72	0,883						
7		28,08	1,086						
8		37,44	1,280						
9									
10		PROJ.LIN saída:							
11	m	0,02177	0,47060	b					
12	s_m	0,00019	0,00439	s_b					
13	R^2	0,99977	0,00567	s_y					
14									
15	n =	5	B15 = CONT.NUM(B4:B8)						
16	y médio =	0,878	B16 = MÉDIA(C4:C8)						
17	$\Sigma(x_i - x \text{ médio})^2 =$	876,096	B17 = DESVQ(B4:B8)						
18									
19	y medido =	0,973	Entrada						
20	Número de medidas repetidas de y (k) =	1	Entrada						
21	x obtido	23,0739	B21 = (B19-C11)/B11						
22	$s_x =$	0,2878	B22 = (C13/B11)*RAIZ((1/B20)+(1/B15)+((B19-B16)^2)/(B11^2*B17))						



Planilha para o Exercício 4-G.

Equação da melhor reta:

$$y = [0,021\ 8 (\pm 0,000\ 2)]x + [0,471 (\pm 0,004)]$$

$$(c) \ x = \frac{y - b}{m} = \frac{0,973 - 0,471}{0,021\ 8} = 23,0\ \mu\text{g},$$

Se você mantiver mais dígitos para m e b , $x = 23,07\ \mu\text{g}$.

Incerteza em x (s_x)

$$= \frac{s_y}{|m|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{m^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$= \frac{0,005\ 67}{|0,021\ 77|} \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(0,973 - 0,878\ 2)^2}{(0,021\ 77)^2 (876,1)}} = 0,29\ \mu\text{g}$$

A resposta final é $23,1 \pm 0,3\ \mu\text{g}$.

Capítulo 5

5-A. (a) Desvio-padrão de 9 amostras = $s = 0,000\ 6_{44}$

Média dos brancos = $y_{\text{branco}} = 0,001\ 1_{89}$

$$y_{\text{dl}} = y_{\text{branco}} + 3s = 0,001\ 1_8 + (3)(0,000\ 6_{44}) = 0,003\ 1_{12}$$

$$(b) \text{Concentração mínima detectável} = \frac{3s}{m} = \frac{(3)(0,000\ 6_{44})}{2,24 \times 10^4\ \text{M}^{-1}} = 8,6 \times 10^{-8}\ \text{M}$$

$$(c) \text{Limite inferior de quantificação} = \frac{10s}{m} = \frac{(10)(0,000\ 6_{44})}{2,24 \times 10^4\ \text{M}^{-1}} = 2,9 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

$$5-B. (a) [\text{Ni}^{2+}]_f = [\text{Ni}^{2+}]_i \frac{V_i}{V_f} = [\text{Ni}^{2+}]_i \left(\frac{25,0}{25,5} \right) = 0,980_4 [\text{Ni}^{2+}]_i$$

$$(b) [\text{S}]_f = (0,028\ 7\ \text{M}) \left(\frac{0,500}{25,5} \right) = 0,000\ 562_7\ \text{M}$$

$$(c) \frac{[\text{Ni}^{2+}]_i}{0,000\ 562\ 7 + 0,980\ 4[\text{Ni}^{2+}]_i} = \frac{2,36\ \mu\text{A}}{3,79\ \mu\text{A}}$$

$$\Rightarrow [\text{Ni}^{2+}]_i = 9,00 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

5-C. Utilize a mistura-padrão para encontrar o fator de resposta. Sabemos que quando $[\text{X}] = [\text{S}]$, a razão entre os sinais A_X/A_S é 1,31.

$$\frac{A_X}{[\text{X}]} = F \left(\frac{A_S}{[\text{S}]} \right) \Rightarrow F = \frac{A_X/A_S}{[\text{X}]/[\text{S}]} = \frac{1,31}{1} = 1,31$$

Na mistura desconhecida mais o padrão, a concentração de S é

$$[\text{S}] = \underbrace{(4,13\ \mu\text{g/mL})}_{\text{Concentração inicial}} \underbrace{\left(\frac{2,00}{10,0} \right)}_{\text{Fator de diluição}} = 0,826\ \mu\text{g/mL}$$

$$\text{Para a mistura desconhecida: } F = \frac{A_X/A_S}{[\text{X}]/[\text{S}]}$$

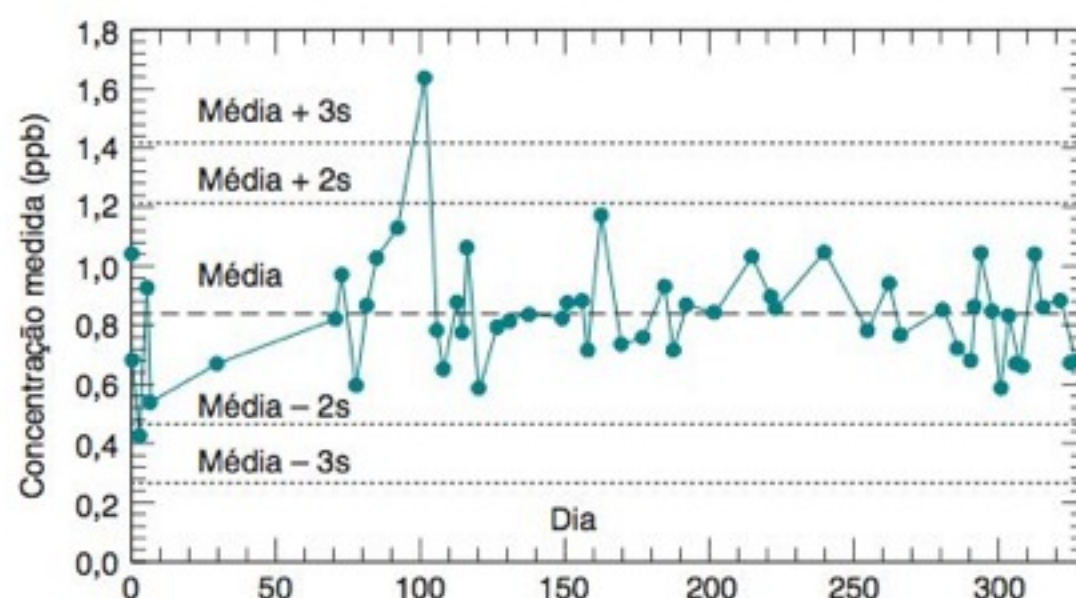
$$1,31 = \frac{0,808}{[\text{X}]/[0,826\ \mu\text{g/mL}]} \Rightarrow [\text{X}] = 0,509\ \mu\text{g/mL}$$

Como X foi diluído de 5,00 para 10,0 mL na mistura com S, a concentração original de X era de $(10,0/5,0)(0,509\ \mu\text{g/mL}) = 1,02\ \mu\text{g/mL}$.

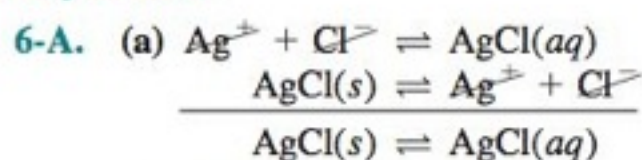
5-D. Há 9 pontos, de modo que existem $9 - 2 = 7$ graus de liberdade. Para confiança de 90%, $t = 1,895$, de modo que o intervalo de confiança de 90% é $\pm(1,895)(0,098\ \text{mM}) = \pm 0,19\ \text{mM}$. Para confiança de 99%, $t = 3,500$, e o intervalo de confiança de 99% é $\pm(3,500)(0,098\ \text{mM}) = \pm 0,34\ \text{mM}$.

5-E. Para os dados neste problema, média = $0,84_{11}$ e desvio-padrão = $0,18_{88}$. Os critérios de estabilidade são

- Não devem existir observações fora das linhas de intervenção – Uma observação (dia 101) fica acima da linha de intervenção superior.
- De 3 medidas consecutivas não existem 2 fora entre as linhas de intervenção e advertência – OK.
- Não há 7 medidas consecutivas todas acima ou abaixo da linha do centro – OK.
- Não existem 6 medidas consecutivas todas continuamente aumentando ou todas continuamente diminuindo, independente de onde elas estão localizadas – OK.
- Não existem 14 pontos alternando para cima e para baixo, independente de onde eles estão localizados – OK.
- Não há de forma óbvia nenhum padrão não aleatório – OK.



Capítulo 6

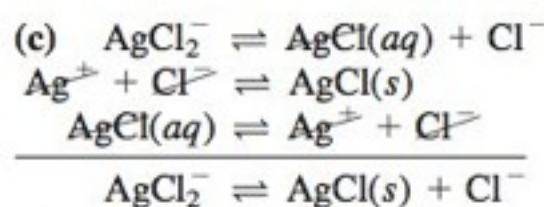


$$K_1 = 2,0 \times 10^3$$

$$K_2 = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$K_3 = K_1 K_2 = 3,6 \times 10^{-7}$$

(b) A resposta de (a) nos informa que $[\text{AgCl}(aq)] = 3,6 \times 10^{-7}$



$$K_1 = 1/(9,3 \times 10^1)$$

$$K_2 = 1/(1,8 \times 10^{-10})$$

$$K_3 = 1/(2,0 \times 10^3)$$

$$K_4 = K_1 K_2 K_3 = 3,0 \times 10^4$$

$$6-B. (a) \frac{(x)(x)(1,00 + 8x)^8}{(0,010\ 0 - x)(0,010\ 0 - 2x)^2} = 1 \times 10^{11}$$

(b) Tanto $[\text{Br}^-]$ quanto $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ são $0,005\ 00\ \text{M}$, pois o Cr^{3+} é o reagente limitante. A reação precisa de dois mols de Cr^{3+} por mol de BrO_3^- . O Cr^{3+} será usado primeiro, produzindo um mol de Br^- e um mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por dois mols de Cr^{3+} consumidos. Para resolver a equação acima, fazemos $x = 0,005\ 00\ \text{M}$ em todos os termos exceto $[\text{Cr}^{3+}]$. A concentração de Cr^{3+} será uma quantidade desconhecida e pequena.

$$\frac{(0,005\ 00)(0,005\ 00)[1,00 + 8(0,005\ 00)]^8}{(0,010\ 0 - 0,005\ 00)[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1 \times 10^{11}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2,6 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

$$[\text{BrO}_3^-] = 0,010\ 0 - 0,005\ 00 = 0,005\ 00\ \text{M}$$

6-C. O K_{ps} para o $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ é suficientemente pequeno ($1,0 \times 10^{-11}$), de modo que presumimos que a concentração de iodato não será alterada pela pequena quantidade de $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ que se dissolve.

$$[\text{La}^{3+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{IO}_3^-]^3} = \frac{1,0 \times 10^{-11}}{(0,050)^3} = 8,0 \times 10^{-8}\ \text{M}$$

A resposta concorda com a suposição de que o iodato proveniente do $\text{La}(\text{IO}_3)_3 \ll 0,050\ \text{M}$.

6-D. Esperamos que o $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ seja mais solúvel porque seu K_{ps} é maior e os dois sais têm a mesma estequiometria. Se a estequiometria não fosse a mesma, não poderíamos comparar diretamente os valores de K_{ps} . Nossa previsão poderia estar errada se, por exemplo, o sal de bário formasse uma grande quantidade de pares de íons $\text{Ba}(\text{IO}_3)^+$ ou $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(aq)$ e o sal de cálcio não formasse pares de íons.

$$6-E. [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = (10^{-10})[\text{OH}^-]^3 = 1,6 \times 10^{-39}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,5 \times 10^{-10}\ \text{M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (10^{-10})[\text{OH}^-]^2 = 7,9 \times 10^{-16}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,8 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

6-F. Queremos reduzir a $[\text{Ce}^{3+}]$ a 1,0% de 0,010 M, ou seja, a 0,000 10 M. A concentração de oxalato em equilíbrio com 0,000 10 M de Ce^{3+} é calculada da seguinte forma:

$$[\text{Ce}^{3+}]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 = K_{ps} = 5,9 \times 10^{-30}$$

$$(0,000\ 10)^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 = 5,9 \times 10^{-30}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \left(\frac{5,9 \times 10^{-30}}{(0,000\ 10)^2} \right)^{1/3} = 8,4 \times 10^{-8}\ \text{M}$$

Para ver se $8,4 \times 10^{-8}\ \text{M}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ precipitará com 0,010 M Ca^{2+} , calculamos o valor de Q para o CaC_2O_4 :

$$Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (0,010)(8,4 \times 10^{-8}) = 8,4 \times 10^{-10}$$

Como $Q < K_{ps}$ para o CaC_2O_4 ($= 1,3 \times 10^{-8}$), Ca^{2+} não precipitará.

6-G. Admitindo que todo o Ni está na forma $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}] = 1,00 \times 10^{-5}\ \text{M}$. Isto gasta um pouco mais de $3 \times 10^{-5}\ \text{mol}$ de en, o que deixa a concentração de en em 0,100 M. A soma das três equações dá

$$\begin{aligned} \text{Ni}^{2+} + 3\text{en} &\rightleftharpoons \text{Ni}(\text{en})_3^{2+} \\ K &= K_1 K_2 K_3 = 2,14 \times 10^{18} \\ [\text{Ni}^{2+}] &= \frac{[\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}]}{K[\text{en}]^3} \\ &= \frac{1,00 \times 10^{-5}}{(2,14 \times 10^{18})(0,100)^3} = 4,7 \times 10^{-21}\ \text{M} \end{aligned}$$

Agora verificamos que $[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}]$ e $[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}] \ll 10^{-5}\ \text{M}$:

$$[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}] = K_1[\text{Ni}^{2+}][\text{en}] = 1,5 \times 10^{-14}\ \text{M}$$

$$[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}] = K_2[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}][\text{en}] = 3,2 \times 10^{-9}\ \text{M}$$

6-H. (a) Neutro – nem o Na^+ ou o Br^- possuem quaisquer propriedades ácidas ou básicas.

(b) Básico – o CH_3CO_2^- a base conjugada do ácido acético, e o Na^+ não é nem ácido e nem básico.

(c) Ácido – o NH_4^+ é o ácido conjugado do NH_3 , e o Cl^- não é nem ácido e nem básico.

(d) Básico – o PO_4^{3-} é uma base, e o K^+ não é nem ácido e nem básico

(e) Neutro – nenhum íon é ácido ou básico.

(f) Básico – o íon amônio quaternário não é nem ácido e nem é básico, e o ânion $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ é a base conjugada do ácido benzoico.

(g) Ácido – o Fe^{3+} é ácido, e o nitrato não é ácido nem básico.

$$\mathbf{6-I.} \quad K_{b1} = K_w/K_{a2} = 4,3 \times 10^{-9}$$

$$K_{b2} = K_w/K_{a1} = 1,6 \times 10^{-10}$$

$$\mathbf{6-J.} \quad K = K_{b2} = K_w/K_{a2} = 1,2 \times 10^{-8}$$

6-K. (a) $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = x^2 = K_w \Rightarrow x = \sqrt{K_w} \Rightarrow \text{pH} = -\log \sqrt{K_w} = 7,469$ a 0°C , 7,082 a 20°C , e 6,770 a 40°C .

(b) Como $[\text{D}^+] = [\text{OD}^-]$ em D_2O puro, $K = 1,35 \times 10^{-15} = [\text{D}^+][\text{OD}^-] = [\text{D}^+]^2 \Rightarrow [\text{D}^+] = 3,67 \times 10^{-8}\ \text{M} \Rightarrow \text{pD} = 7,435$.

Capítulo 7

$$\mathbf{7-A.} \quad (\text{a}) \quad \mu = \frac{1}{2}([\text{K}^+] \cdot 1^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot (-1)^2) = 0,2\ \text{mM}$$

$$(\text{b}) \quad \mu = \frac{1}{2}([\text{Cs}^+] \cdot 1^2 + [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2)$$

$$= \frac{1}{2}([0,4] \cdot 1 + [0,2] \cdot 4) = 0,6\ \text{mM}$$

$$(\text{c}) \quad \mu = \frac{1}{2}([\text{Mg}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{Cl}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{Al}^{3+}] \cdot 3^2)$$

$$= \frac{1}{2}([0,2] \cdot 4 + [0,4] + [0,9] \cdot 1 + [0,3] \cdot 9) = 2,4\ \text{mM}$$

\uparrow \uparrow
 Do MgCl_2 Do AlCl_3

7-B. Para uma solução de $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ 0,005 0 M mais $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 0,005 0 M, $\mu = 0,010\ \text{M}$. O tamanho do íon $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+$ é de 800 pm. Em $\mu = 0,01\ \text{M}$, $\gamma = 0,912$ para um íon de carga ± 1 com $\alpha = 800\ \text{pm}$. $\mathcal{A} = (0,005\ 0)(0,912) = 0,004\ 6$.

7-C. $\mu = 0,060\ \text{M}$ a partir do KSCN , admitindo que o AgSCN tem solubilidade desprezível

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]\gamma_{\text{Ag}^+}[\text{SCN}^-]\gamma_{\text{SCN}^-} = 1,1 \times 10^{-12}$$

Os coeficientes de atividade em $\mu = 0,060\ \text{M}$ são $\gamma_{\text{Ag}^+} = 0,79$ e $\gamma_{\text{SCN}^-} = 0,80$.

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+](0,79)(0,060)(0,80) = 1,1 \times 10^{-12}$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = 2,9 \times 10^{-11}\ \text{M}$$

7-D. Em uma força iônica de 0,050 M, $\gamma_{\text{H}^+} = 0,86$ e $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,81$.

$$[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}[\text{OH}^-]\gamma_{\text{OH}^-} = (x)(0,86)(x)(0,81) = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$\Rightarrow x = [\text{H}^+] = 1,2 \times 10^{-7}\ \text{M}. \text{pH} = -\log[(1,2 \times 10^{-7})(0,86)] = 6,99$$

7-E. (a) Número de mols de $\text{I}^- = 2(\text{número de mols de } \text{Hg}_2^{2+})$

$$(V_e)(0,100\ \text{M}) = 2(40,0\ \text{mL})(0,040\ 0\ \text{M}) \Rightarrow V_e = 32,0\ \text{mL}$$

(b) Praticamente todo Hg_2^{2+} foi precipitado, junto com 3,20 mmol de I^- . Os íons que restam na solução são

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{3,20\ \text{mmol}}{100,0\ \text{mL}} = 0,032\ 0\ \text{M}$$

$$[\text{I}^-] = \frac{2,80\ \text{mmol}}{100,0\ \text{mL}} = 0,028\ 0\ \text{M}$$

$$[\text{K}^+] = \frac{6,00\ \text{mmol}}{100,0\ \text{mL}} = 0,060\ 0\ \text{M}$$

$$\mu = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2 = 0,060\ 0\ \text{M}$$

$$\begin{aligned} (\text{c}) \quad \mathcal{A}_{\text{Hg}_2^{2+}} &= K_{ps}/\mathcal{A}_{\text{I}^-}^2 = K_{ps}/[\text{I}^-]^2\gamma_{\text{I}^-}^2 \\ &= 4,6 \times 10^{-29}/(0,028\ 0)^2(0,795)^2 = 9,3 \times 10^{-26} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{pH}_{\text{Hg}_2^{2+}} = -\log \mathcal{A}_{\text{Hg}_2^{2+}} = 25,03$$

7-F. (a) $[\text{Cl}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$

$$(\text{b}) \quad \underbrace{[\text{Cl}^-] + [\text{CaCl}^+]}_{\text{Espécies contendo Cl}^-} = 2\{ \underbrace{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaCl}^+]}_{\text{Espécies contendo Ca}^{2+}} + [\text{CaOH}^+] \}$$

$$(\text{c}) \quad [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaCl}^+] + [\text{CaOH}^+] + [\text{H}^+]$$

7-G. Balanço de carga:

$$[\text{F}^-] + [\text{HF}_2^-] + [\text{OH}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaF}^+] + [\text{H}^+]$$

Balanço de massa: o CaF_2 dá 2 mols de F para cada mol de Ca.

$$[\text{F}^-] + [\text{CaF}^+] + 2[\text{CaF}_2(\text{aq})] + [\text{HF}] + 2[\text{HF}_2^-]$$

Espécies contendo F^-

$$= 2\{ [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaF}^+] + [\text{CaF}_2(\text{aq})] \}$$

Espécies contendo Ca^{2+}

7-H. Balanço de carga:

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{H}^+]$$

$$= [\text{CaPO}_4^-] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{OH}^-]$$

Balanço de massa: 2(espécies contendo cálcio) = 3(espécies contendo fosfato)

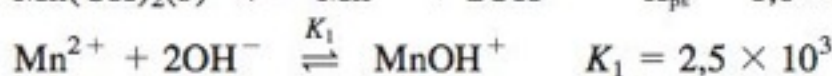
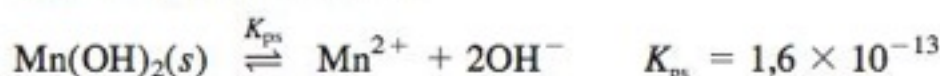
$$2\{ [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaPO}_4^-] \}$$

Espécies contendo cálcio

$$= 3\{ [\text{CaPO}_4^-] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] \}$$

Espécies contendo fosfato

7-I. Reações pertinentes:



$$\text{Balanço de carga: } 2[\text{Mn}^{2+}] + [\text{MnOH}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\text{Balanço de massa: } \underbrace{[\text{OH}^-] + [\text{MnOH}^+]}_{\text{Espécies contendo OH}^-} = 2\{ \underbrace{[\text{Mn}^{2+}] + [\text{MnOH}^+]}_{\text{Espécies contendo Mn}^{2+}} \} + [\text{H}^+]$$

(O balanço de massa dá o mesmo resultado que o balanço de carga.)

Expressões das constantes de equilíbrio:

$$K_{ps} = [\text{Mn}^{2+}]\gamma_{\text{Mn}^{2+}}[\text{OH}^-]^2\gamma_{\text{OH}^-}^2$$

$$K_1 = \frac{[\text{MnOH}^+]\gamma_{\text{MnOH}^+}}{[\text{Mn}^{2+}]\gamma_{\text{Mn}^{2+}}[\text{OH}^-]\gamma_{\text{OH}^-}}$$

$$K_w = [\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}[\text{OH}^-]\gamma_{\text{OH}^-}$$

A partir de K_1 , escrevemos $[\text{MnOH}^+] = (K_1/\gamma_{\text{MnOH}^+})([\text{Mn}^{2+}]\gamma_{\text{Mn}^{2+}}[\text{OH}^-]\gamma_{\text{OH}^-})$.

Substituímos no balanço de carga $[\text{MnOH}^+]$ por esse resultado:

$$2[\text{Mn}^{2+}] + (K_1/\gamma_{\text{MnOH}^+})[\text{Mn}^{2+}]\gamma_{\text{Mn}^{2+}}[\text{OH}^-]\gamma_{\text{OH}^-} + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (\text{A})$$

	A	B	C	D
1	Solubilidade do $\text{Mn}(\text{OH})_2$ usando coeficientes de atividade			
2				
3	$K_{ps} =$		$[\text{OH}^-]_{\text{proposto}} =$	$A_{10} \cdot [\text{OH}]^3 \cdot D_{10}^2 / (2 + (K_1 \cdot A_{10} / C_{10}) [\text{OH}] \cdot D_{10}) =$
4	1,6E-13		1,130E-04	1,6000E-13
5	$K_1 =$			
6	2,5E+03		$[\text{Mn}^{2+}] =$	$[\text{MnOH}^+] =$
7			5,358E-05	5,823E-06
8	Coeficientes de atividade:			
9	Mn^{2+}		MnOH^+	OH^-
10	0,405		0,80	0,76
11				
12	$D_4 = (A_{10} \cdot C_4^3 \cdot D_{10}^2) / (2 + (A_6 \cdot A_{10} / C_{10}) \cdot C_4 \cdot D_{10})$			
13	$C_7 = A_4 / (A_{10} \cdot C_4^2 \cdot D_{10}^2)$			
14	$D_7 = (A_6 / C_{10}) \cdot C_7 \cdot A_{10} \cdot C_4 \cdot D_{10}$			

Planilha eletrônica para o Exercício 7-I.

Em uma solução básica, desprezamos $[\text{H}^+]$ em comparação com $[\text{OH}^-]$ e resolvemos (A) de forma a obter $[\text{Mn}^{2+}]$:

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^-]}{2 + (K_1 \gamma_{\text{Mn}^{2+}} / \gamma_{\text{MnOH}^+}) [\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-}} \quad (\text{B})$$

Substituímos (B) em K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Mn}^{2+}] \gamma_{\text{Mn}^{2+}} [\text{OH}^-]^2 \gamma_{\text{OH}^-}^2$$

$$K_{ps} = \left(\frac{\gamma_{\text{Mn}^{2+}} [\text{OH}^-]^3 \gamma_{\text{OH}^-}^2}{2 + (K_1 \gamma_{\text{Mn}^{2+}} / \gamma_{\text{MnOH}^+}) [\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-}} \right) \quad (\text{C})$$

Consideramos que o tamanho do MnOH^+ seja o mesmo do Mn^{2+} que é igual a 600 pm. (Mas a carga do MnOH^+ é +1, não +2.) Para $\mu = 0,10$ M, os coeficientes de atividade são $\gamma_{\text{Mn}^{2+}} = 0,405$, $\gamma_{\text{MnOH}^+} = 0,80$, e $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,76$. Na planilha eletrônica, usamos Atingir Meta para encontrar o valor $[\text{OH}^-] = 1,13 \times 10^{-4}$ M na célula C4 que faz o lado direito da Eq. (C) igual a $1,6 \times 10^{-13}$ ($= K_{ps}$) na célula D4. Com $[\text{OH}^-]$ conhecida, usamos K_{ps} e K_1 para encontrar:

$$[\text{Mn}^{2+}] = K_{ps} / (\gamma_{\text{Mn}^{2+}} [\text{OH}^-]^2 \gamma_{\text{OH}^-}^2) = 5,36 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{MnOH}^+] = (K_1 / \gamma_{\text{MnOH}^+}) [\text{Mn}^{2+}] \gamma_{\text{Mn}^{2+}} [\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-} = 5,82 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Você pode verificar que o balanço de carga $2[\text{Mn}^{2+}] + [\text{MnOH}^+] \approx [\text{OH}^-]$ é satisfeito.

Capítulo 8

8-A. $\text{pH} = -\log \mathcal{A}_{\text{H}^+}$. Mas, $\mathcal{A}_{\text{H}^+} \mathcal{A}_{\text{OH}^-} = K_w \Rightarrow \mathcal{A}_{\text{H}^+} = K_w / \mathcal{A}_{\text{OH}^-}$. Para $1,0 \times 10^{-2}$ M NaOH, $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-2}$ M e $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,900$ (usando a Tabela 7-1, com força iônica = 0,010 M).

$$\mathcal{A}_{\text{H}^+} = \frac{K_w}{[\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{(1,0 \times 10^{-2})(0,900)}$$

$$= 1,11 \times 10^{-12} \Rightarrow \text{pH} = -\log \mathcal{A}_{\text{H}^+} = 11,95$$

8-B. (a) Balanço de carga: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Br}^-]$

$$\text{Balanço de massa: } [\text{Br}^-] = 1,0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{Equilíbrio: } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Fazendo $[\text{H}^+] = x$ e $[\text{Br}^-] = 1,0 \times 10^{-8}$ M, o balanço de carga nos informa que $[\text{OH}^-] = x - 1,0 \times 10^{-8}$. Substituindo estes resultados na expressão de K_w temos

$$(x)(x - 1,0 \times 10^{-8}) = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow x = 1,05 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 6,98.$$

(b) Balanço de carga: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$

$$\text{Balanço de massa: } [\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

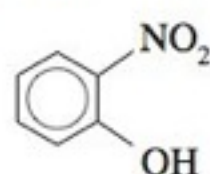
$$\text{Equilíbrio: } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Escrevendo como antes que $[\text{H}^+] = x$ e $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-8}$ M obtemos $[\text{OH}^-]$

$$x - 2,0 \times 10^{-8} \text{ M e } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (x)(x - (2,0 \times 10^{-8})) = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$\Rightarrow x = 1,10 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 6,96.$$

8-C.

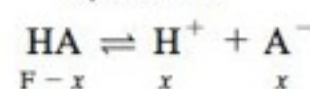


2-Nitrofenol
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

MF = 139,11
 $K_a = 5,89 \times 10^{-8}$

$$F_{\text{HA}} (\text{concentração formal}) = \frac{1,23 \text{ g} / (139,11 \text{ g/mol})}{0,250 \text{ L}}$$

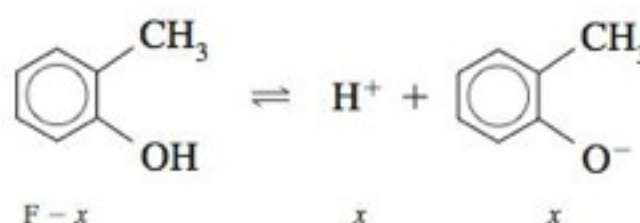
$$= 0,0354 \text{ M}$$



$$\frac{x^2}{0,0354 - x} = 5,89 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\Rightarrow x = 4,56 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log x = 4,34$$

8-D.



Mas, $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 6,9 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow [\text{A}^-] = 6,9 \times 10^{-7} \text{ M}$
e $[\text{HA}] = 0,010 - [\text{H}^+] = 0,010$.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(6,9 \times 10^{-7})^2}{0,010} = 4,8 \times 10^{-11} \Rightarrow \text{p}K_a = 10,32$$

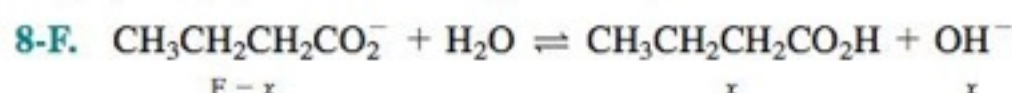
8-E. Quando $[\text{HA}] \rightarrow 0$, $\text{pH} \rightarrow 7$. Se $\text{pH} = 7$,

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \Rightarrow [\text{A}^-] = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} [\text{HA}]$$

$$= \frac{10^{-5,00}}{10^{-7,00}} [\text{HA}] = 100[\text{HA}]$$

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{100[\text{HA}]}{[\text{HA}] + 100[\text{HA}]} = \frac{100}{101} = 99\%$$

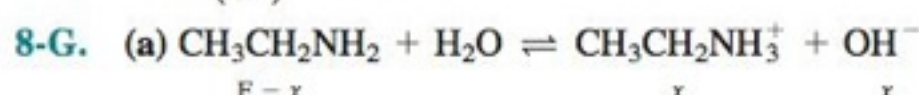
Se $\text{p}K_a = 9,00$, determinamos que $\alpha = 0,99\%$.



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = 6,58 \times 10^{-10}$$

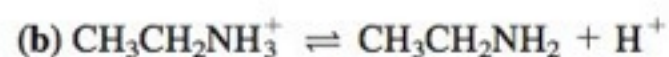
$$\frac{x^2}{\text{F} - x} = K_b \Rightarrow x = 5,74 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{K_w}{x} \right) = 8,76$$



Como $\text{pH} = 11,82$, $[\text{OH}^-] = K_w / 10^{-\text{pH}} = 6,6 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{BH}^+]$.
 $[\text{B}] = \text{F} - x = 0,093 \text{ M}$.

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{(6,6 \times 10^{-3})^2}{0,093} = 4,7 \times 10^{-4}$$



$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 2,1 \times 10^{-11}$$

$$\frac{x^2}{F-x} = K_a \Rightarrow x = 1,45 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5,84$$

8-H. Composto	pK _a (para o ácido conjugado)	
Amônia	9,24	← Mais adequado, pois o pK _a é o mais próximo do pH 9,00
Anilina	4,60	
Hidrazina	8,02	
Piridina	5,20	

$$8-I. \text{pH} = 4,25 + \log 0,75 = 4,13$$

$$8-J. (a) \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

$$= 8,04 + \log \frac{[(1,00 \text{ g})/(74,08 \text{ g/mol})]}{[(1,00 \text{ g})/(110,54 \text{ g/mol})]} = 8,21$$

$$(b) \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{número de mols de B}}{\text{número de mols de BH}^+}$$

$$8,00 = 8,04 + \log \frac{\text{número de mols de B}}{(1,00 \text{ g})/(110,54 \text{ g/mol})}$$

$$\Rightarrow \text{número de mols de B} = 0,00825 = 0,611 \text{ g de glicinamida}$$

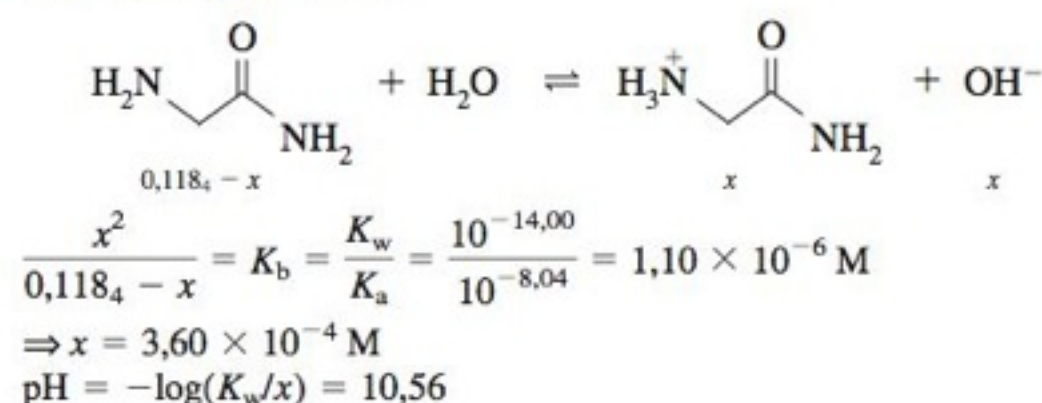
(c)	B	+	H ⁺	→	BH ⁺
Número de mols iniciais:	0,013499		0,000500		0,009046
Número de mols finais:	0,012999		—		0,009546

$$\text{pH} = 8,04 + \log \left(\frac{0,012999}{0,009546} \right) = 8,17$$

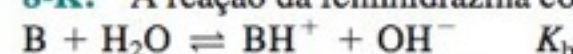
(d)	BH ⁺	+	OH ⁻	→	B
Número de mols iniciais:	0,009546		0,001000		0,012999
Número de mols finais:	0,008546		—		0,013999

$$\text{pH} = 8,04 + \log \left(\frac{0,013999}{0,008546} \right) = 8,25$$

(e) (c) A solução em (a) contém 9,046 milimol de cloridrato de glicinamida e 13,499 milimol de glicinamida. Agora nós estamos adicionando 9,046 milimol de OH⁻, que irá converter todo o cloridrato de glicinamida em glicinamida. A nova solução contém 9,046 + 13,499 = 22,545 milimol de glicinamida em 190,46 mL. A concentração de glicinamida é (22,545 mmol)/(190,46 mL) = 0,1184 M. O pH é determinado pela hidrólise da glicinamida:



8-K. A reação da fenilhidrazina com água é



Sabemos que pH = 8,13, de forma que podemos determinar [OH⁻].

$$[\text{OH}^-] = \frac{A_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}} = \frac{K_w/10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\text{OH}^-}} = 1,78 \times 10^{-6} \text{ M}$$

(usando $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,76$ para $\mu = 0,10 \text{ M}$)

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+]\gamma_{\text{BH}^+}[\text{OH}^-]\gamma_{\text{OH}^-}}{[\text{B}]\gamma_{\text{B}}}$$

$$= \frac{(1,78 \times 10^{-6})(0,80)(1,78 \times 10^{-6})(0,76)}{[0,010 - (1,78 \times 10^{-6})](1,00)}$$

$$= 1,93 \times 10^{-10}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 5,19 \times 10^{-5} \Rightarrow \text{pK}_a = 4,28$$

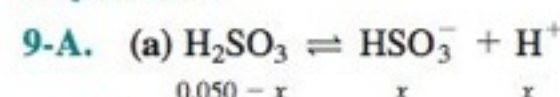
Para encontrar K_b, fazemos uso da igualdade [BH⁺] = [OH⁻].

8-L. Nós usamos a ferramenta Atingir Meta para variar a célula B5 até que a célula D4 seja igual a K_a. A planilha mostra que [H⁺] = 4,236 × 10⁻³ (célula B5) pH = 2,37 na célula B7.

	A	B	C	D
1	Ka = 10 ^{-pKa} =	0,00316228		Quociente reacional
2	Kw =	1,00E-14		para Ka =
3	FHA =	0,03		[H+][A-]/[HA] =
4	FA =	0,015		0,0031623
5	H =	4,236E-03	← Solução Atingir Meta	
6	OH = Kw/H =	2,3609E-12		D4 = H*(FA+H-OH)/
7	pH = -logH =	2,37		(FHA-H+OH)

Se nós estivéssemos fazendo este problema com a aproximação de que o que nós misturamos é o que nós conseguimos, [H⁺] = K_a[HA]/[A⁻] = 10^{-2,50} [0,030]/[0,015] = 0,00632 M ⇒ pH = 2,20.

Capítulo 9



$$\frac{x^2}{0,050 - x} = K_1 = 1,39 \times 10^{-2} \Rightarrow x = 2,03 \times 10^{-2}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = [\text{H}^+] = 2,03 \times 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1,69$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = 0,050 - x = 0,030 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_2[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = K_2 = 6,7 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$(b) [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 (0,050) + K_1 K_w}{K_1 + (0,050)}}$$

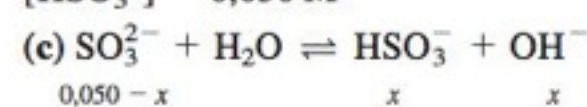
$$= 2,70 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4,57$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{K_1} = \frac{(2,70 \times 10^{-5})(0,050)}{1,39 \times 10^{-2}}$$

$$= 9,7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_2[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = 0,050 \text{ M}$$



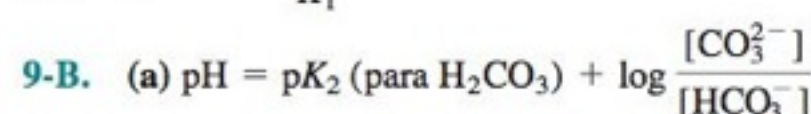
$$\frac{x^2}{0,050 - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 1,49 \times 10^{-7}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = x = 8,6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{x} = 1,16 \times 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9,94$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = 0,050 - x = 0,050 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{K_1} = 7,2 \times 10^{-13} \text{ M}$$



$$10,80 = 10,329 + \log \frac{(4,00 \text{ g})/(138,206 \text{ g/mol})}{x/(84,007 \text{ g/mol})}$$

$$\Rightarrow x = 0,822 \text{ g}$$

(b)	CO_3^{2-}	+	H^+	\rightarrow	HCO_3^-
Número de mols iniciais:	0,028 9 ₄		0,010 0		0,009 78
Número de mols finais:	0,018 9 ₄		—		0,019 7 ₈

$$\text{pH} = 10,329 + \log \frac{0,018\,9_4}{0,019\,7_8} = 10,31$$

(c)	CO_3^{2-}	+	H^+	\rightarrow	HCO_3^-
Número de mols iniciais:	0,028 9 ₄		x		—
Número de mols finais:	$0,028\,9_4 - x$		—		x

$$10,00 = 10,329 + \log \frac{0,028\,9_4 - x}{x} \Rightarrow x = 0,019\,7\text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{volume} = \frac{0,019\,7\text{ mol}}{0,320\text{ M}} = 61,6\text{ mL}$$

9-C.	H_2A	HA^-	A^{2-}
	\uparrow	\uparrow	\uparrow
	$\text{p}K_1 = 4,345$		$\text{p}K_2 = 5,422$
	$\frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 4,88$		

O pH 4,40 é maior do que o K_1 . Em $\text{pH} = \text{p}K_1$, haveria uma mistura 1:1 de H_2A e HA^- . Temos que adicionar KOH suficiente para converter algum H_2A em HA^- para criar uma mistura com $\text{pH} = 4,40$. 5,02 g $\text{H}_2\text{A}/(132,11\text{ g/mol})$ 0,038 0 mol H_2A .

	H_2A	+	OH^-	\rightarrow	HA^-
Número de mols iniciais:	0,038 0		x		—
Número de mols finais:	$0,038\,0 - x$		—		x

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$4,40 = 4,345 + \log \frac{x}{0,038\,0 - x} \Rightarrow x = 0,020\,2\text{ mol}$$

$$\text{Volume de KOH} = (0,020\,2\text{ mol})/(0,800\text{ M}) = 25,2\text{ mL}.$$

9-D. (a) Chamando as três formas da glutamina de H_2G^+ , HG, e G^- . A forma mostrada é a forma HG.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 (0,010) + K_1 K_w}{K_1 + 0,010}} = 1,9_8 \times 10^{-6}\text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5,70$$

(b) Chamando as quatro formas da arginina de H_3C^+ , H_2C , HC^- e C^{2-} , a forma mostrada é a forma HA^- .

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 K_3 (0,010) + K_2 K_w}{K_2 + 0,010}} = 2,8_9 \times 10^{-10}\text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9,54$$

(c) Chamando as quatro formas da arginina de H_3A^{2+} , H_2A^+ , HA e A^- . a forma mostrada é a forma HA.

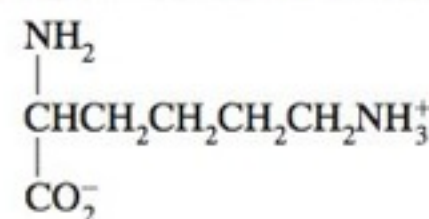
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 K_3 (0,010) + K_2 K_w}{K_2 + 0,010}} = 4,2_8 \times 10^{-11}\text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 10,37$$

9-E.	pH 9,00	pH 11,00
Espécies principais:		
Espécies secundárias:		
Porcentagem na forma principal:	66,5%	52,9%

porcentagem na forma principal foi calculada com as fórmulas para $\alpha_{\text{H}_2\text{A}}$ (Equação 9-19 em pH 9,00) e α_{HA^-} (Equação 9-20 em pH 11,00).

9-F.	pH 9,0	pH 10,0
Forma principal:		
Forma secundária:		
	pH 9,0	pH 10,0
Forma principal:		
Forma secundária:		

9-G. O pH isoelétrico é o pH de uma solução de lisina neutra pura, ou seja,



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 K_3 F + K_2 K_w}{K_2 + F}} \Rightarrow \text{pH} = 9,93$$

9-H. Sabemos que o ponto isoeletrico será próximo de $\frac{1}{2}(\text{p}K_2 + \text{p}K_3) \approx 9,95$. Neste pH, a fração de lisina na forma H_3L^{2+} é desprezível. Portanto, a condição de eletroneutralidade $[\text{H}_2\text{L}^+] = [\text{L}^-]$, para a qual se aplica a expressão $\text{pH isoelétrico} = \frac{1}{2}(\text{p}K_2 + \text{p}K_3) = 9,95$.

Capítulo 10

10-A. A reação de titulação é $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ e $V_e = 5,00\text{ mL}$. São dados três cálculos representativos:

$$\text{Em } 1,00\text{ mL: } [\text{OH}^-] = \left(\frac{4,00}{5,00}\right)(0,010\,0\text{ M})\left(\frac{50,00}{51,00}\right) = 0,007\,84\text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{K_w}{[\text{OH}^-]}\right) = 11,89$$

$$\text{Em } 5,00\text{ mL: } \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underset{x}{\text{H}^+} + \underset{x}{\text{OH}^-}$$

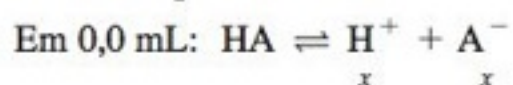
$$x^2 = K_w \Rightarrow x = 1,0 \times 10^{-7}\text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log x = 7,00$$

$$\text{Em } 5,01\text{ mL: } [\text{H}^+] = \left(\frac{0,01}{55,01}\right)(0,100\text{ M}) = 1,82 \times 10^{-5}\text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4,74$$

V_e (mL)	pH	V_e	pH	V_e	pH
0,00	12,00	4,50	10,96	5,10	3,74
1,00	11,89	4,90	10,26	5,50	3,05
2,00	11,76	4,99	9,26	6,00	2,75
3,00	11,58	5,00	7,00	8,00	2,29
4,00	11,27	5,01	4,74	10,00	2,08

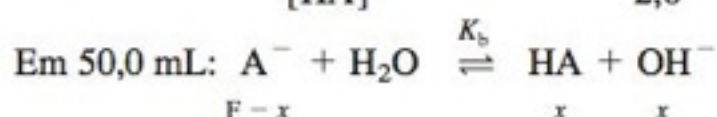
10-B. A reação de titulação é $\text{HCO}_2\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ e $V_e = 50,0 \text{ mL}$. Para o ácido fórmico, $K_a = 1,80 \times 10^{-4}$. São dados quatro cálculos representativos:



$$\frac{x^2}{0,0500 - x} = K_a \Rightarrow x = 2,91 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2,54$$

Em 48,0 mL:	HA	+	OH ⁻	→	A ⁻	+	H ₂ O
Inicial:	50		48		—		—
Final:	2		—		48		48

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 3,744 + \log \frac{48,0}{2,0} = 5,12$$



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{e} \quad F = \left(\frac{50}{100}\right)(0,05 \text{ M})$$

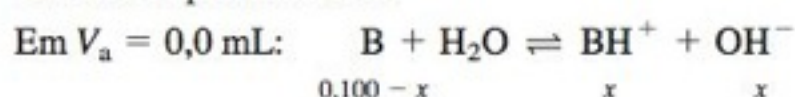
$$\frac{x^2}{0,0250 - x} = 5,56 \times 10^{-11} \Rightarrow x = 1,18 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{K_w}{x}\right) = 8,07$$

Em 60,0 mL: $[\text{OH}^-] = \left(\frac{10,0}{110,0}\right)(0,0500 \text{ M})$
 $= 4,55 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 11,66$

V_b (mL)	pH	V_b	pH	V_b	pH
0,0	2,54	45,0	4,70	50,5	10,40
10,0	3,14	48,0	5,12	51,0	10,69
20,0	3,57	49,0	5,43	52,0	10,99
25,0	3,74	49,5	5,74	55,0	11,38
30,0	3,92	50,0	8,07	60,0	11,66
40,0	4,35				

10-C. A reação da titulação é $\text{B} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+$ e $V_e = 50,0 \text{ mL}$. Cálculos representativos:



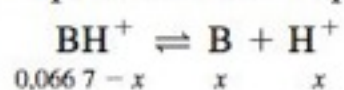
$$\frac{x^2}{0,100 - x} = 2,6 \times 10^{-6} \Rightarrow x = 5,09 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{K_w}{x}\right) = 10,71$$

Em $V_a = 20,0 \text{ mL}$:	B	+	H ⁺	→	BH ⁺
Inicial:	50,0		20,0		—
Final:	30,0		—		20,0

$$\text{pH} = \text{p}K_a (\text{para BH}^+) + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = 8,41 + \log \frac{30,0}{20,0} = 8,59$$

Em $V_a = V_e = 50,0 \text{ mL}$: Todo B foi convertido no ácido conjugado, BH^+ . A concentração formal de BH^+ é $\left(\frac{100}{150}\right)(0,100 \text{ M}) = 0,0667 \text{ M}$. O pH é determinado pela reação



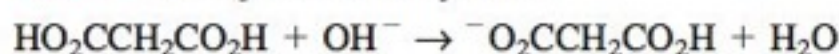
$$\frac{x^2}{0,0667 - x} = K_a = \frac{K_w}{K_b} \Rightarrow x = 1,60 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4,80$$

Em $V_a = 51,0 \text{ mL}$: Há excesso de H^+ :

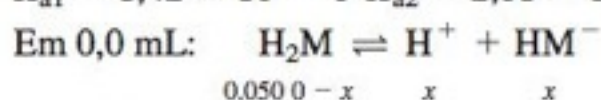
$$[\text{H}^+] = \left(\frac{1,0}{151,0}\right)(0,200 \text{ M}) = 1,32 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2,88$$

V_a (mL)	pH	V_a	pH	V_a	pH
0,0	10,71	30,0	8,23	50,0	4,80
10,0	9,01	40,0	7,81	50,1	3,88
20,0	8,59	49,0	6,72	51,0	2,88
25,0	8,41	49,9	5,71	60,0	1,90

10-D. As reações de titulação são



e os pontos de equivalência ocorrem em 25,0 e 50,0 mL. Nós representamos o ácido malônico como H_2M . Consideramos também, $K_{a1} = 1,42 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 2,01 \times 10^{-6}$.



$$\frac{x^2}{0,0500 - x} = K_1 \Rightarrow x = 7,75 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2,11$$

Em 8,0 mL:	H ₂ M	+	OH ⁻	→	HM ⁻	+	H ₂ O
Inicial:	25		8		—		—
Final:	17		—		8		—

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{[\text{HM}^-]}{[\text{H}_2\text{M}]} = 2,847 + \log \frac{8}{17} = 2,52$$

Em 12,5 mL: $V_b = \frac{1}{2}V_e \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_1 = 2,85$

Em 19,3 mL:	H ₂ M	+	OH ⁻	→	HM ⁻	+	H ₂ O
Inicial:	25		19,3		—		—
Final:	5,7		—		19,3		—

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{19,3}{5,7} = 3,38$$

Em 25,0 mL: Em V_e , H_2M foi convertida em HM^- .

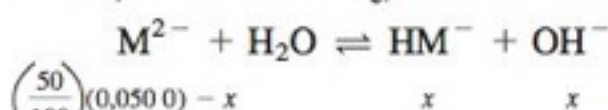
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + K_1 K_w}{K_1 + F}}$$

em que $F = \left(\frac{50}{75}\right)(0,0500 \text{ M}) = 0,0333 \text{ M}$.

$$[\text{H}^+] = 5,23 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4,28$$

Em 37,5 mL: $V_b = \frac{3}{2}V_e \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_2 = 5,70$

Em 50,0 mL: Em $2V_e$, HM^- foi convertido em M^{2-} :

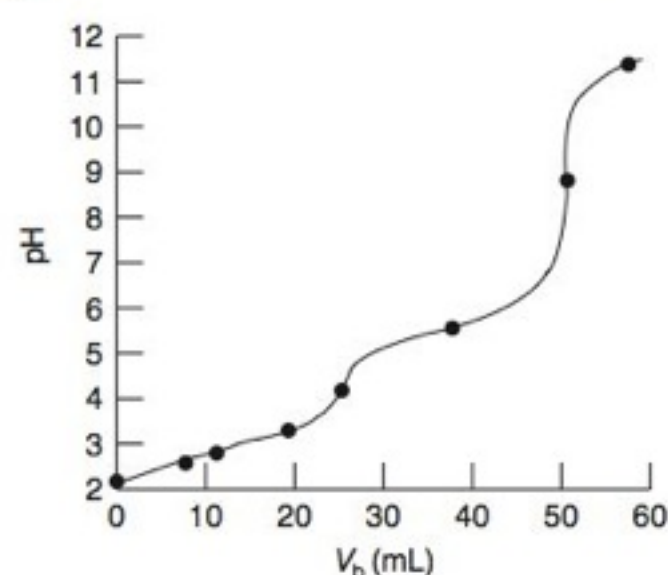


$$\frac{x^2}{\left(\frac{50}{100}\right)(0,0500) - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} \Rightarrow x = 1,12 \times 10^{-5} \text{ M}$$

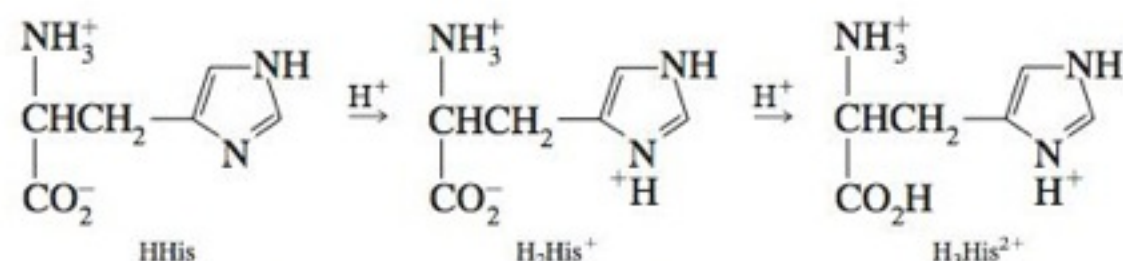
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log \left(\frac{K_w}{x}\right) = 9,05$$

Em 56,3 mL: Existem 6,3 mL de NaOH em excesso.

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{6,3}{106,3}\right)(0,100 \text{ M}) = 5,93 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 11,77$$



10-E.



Os pontos de equivalência ocorrem em 25,0 e 50,0 mL.

Em 0 mL: HHis é a segunda forma intermediária derivada do ácido triprótico, $\text{H}_3\text{His}^{2+}$.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 K_3 (0,0500) + K_2 K_w}{K_2 + (0,0500)}} = 2,37 \times 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7,62$$

Em 4,0 mL:	HHis	+	H^+	\rightarrow	H_2His^+
Inicial:	25		4		—
Final:	21		—		4

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \log \frac{21}{4} = 6,69$$

Em 12,5 mL: $\text{pH} = \text{p}K_2 = 5,97$

Em 25,0 mL: A histidina foi convertida em H_2His^+ na concentração

$$\text{formal } F = \left(\frac{25}{50}\right)(0,0500 \text{ M}) = 0,0250 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + K_1 K_w}{K_1 + F}} = 1,16 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3,94$$

Em 26,0 mL:	H_2His^+	+	H^+	\rightarrow	$\text{H}_3\text{His}^{2+}$
Inicial:	25		1		—
Final:	24		—		1

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{24}{1} = 2,98$$

A aproximação de que a histidina reage completamente com o HCl falha entre 25 e 50 mL. Se você usasse as equações de titulação da Tabela 11-6, você encontraria $\text{pH} = 3,28$, em vez de 2,98, em $V_a = 26,0$ mL.

Em 50,0 mL: A histidina foi convertida em $\text{H}_3\text{His}^{2+}$ na

$$\text{concentração formal } F = \left(\frac{25}{75}\right)(0,0500 \text{ M}) = 0,0167 \text{ M}.$$

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{His}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{His}^+ + \text{H}^+ \\ 0,0167 - x \quad \quad x \quad \quad x \\ \frac{x^2}{0,0167 - x} = K_1 \Rightarrow 0,0115 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1,94 \end{array}$$

10-F. Figura 10-1: azul de bromotimol: azul \rightarrow amarelo

Figura 10-2: azul de timol: amarelo \rightarrow azul

Figura 10-3: timolftaleína: incolor \rightarrow azul

10-G. A reação da titulação é $\text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$. Ela requer que um mol de NaOH reaja com um mol de HA. Portanto, a concentração formal de A^- no ponto de equivalência é

$$\left(\frac{27,63}{127,63}\right) \times (0,09381) = 0,02031 \text{ M}$$

Fator de diluição para o NaOH Concentração inicial do NaOH

Como o pH é 10,99, $[\text{OH}^-] = 9,77 \times 10^{-4} \text{ M}$, e podemos escrever



$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{(9,77 \times 10^{-4})^2}{0,02031 - (9,77 \times 10^{-4})} = 4,94 \times 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 2,03 \times 10^{-10} \Rightarrow \text{p}K_a = 9,69$$

Para o ponto de 19,47 mL, temos

	HA	+	OH^-	\rightarrow	A^-	+	H_2O
Inicial:	27,63		19,47		—		—
Final:	8,16		—		19,47		—

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 9,69 + \log \frac{19,47}{8,16} = 10,07$$

10-H. Quando $V_b = \frac{1}{2}V_e$, $[\text{HA}] = [\text{A}^-] = 0,0333 \text{ M}$ (usando uma correção para a diluição pelo NaOH). $[\text{Na}^+] = 0,0333 \text{ M}$ também. Força iônica = 0,0333 M.

$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]\gamma_{\text{A}^-}}{[\text{HA}]\gamma_{\text{HA}}} \\ &= 4,62 - \log \frac{(0,0333)(0,854)}{(0,0333)(1,00)} = 4,69 \end{aligned}$$

O coeficiente de atividade de A^- foi determinado por interpolação na Tabela 7-1.

10-I. (a) As derivadas estão apresentadas na planilha a seguir. No gráfico da derivada primeira, o máximo está próximo de 119 mL. Na Figura 11-7, o gráfico da derivada segunda mostra o ponto final em 118,9 μL .

	A	B	C	D	E	F	G
1	Derivadas da curva de titulação						
2							
3			Derivada primeira		Derivada segunda		
4	μL de NaOH	pH	μL	Derivada	μL	Derivada	$V_b \cdot 10^{\wedge} \text{pH}$
5	107	6,921					
6	110	7,117	108,5	6,533E-02			
7	113	7,359	111,5	8,067E-02	110	5,11E-03	4,94E-06
8	114	7,457	113,5	9,800E-02	112,5	8,67E-03	3,98E-06
9	115	7,569	114,5	1,120E-01	114	1,40E-02	3,10E-06
10	116	7,705	115,5	1,360E-01	115	2,40E-02	2,29E-06
11	117	7,878	116,5	1,730E-01	116	3,70E-02	1,55E-06
12	118	8,090	117,5	2,120E-01	117	3,90E-02	9,59E-07
13	119	8,343	118,5	2,530E-01	118	4,10E-02	5,40E-07
14	120	8,591	119,5	2,480E-01	119	-5,00E-03	3,08E-07
15	121	8,794	120,5	2,030E-01	120	-4,50E-02	1,94E-07
16	122	8,952	121,5	1,580E-01	121	-4,50E-02	1,36E-07
17							
18	C6 = (A6+A5)/2			E7 = (C7+C6)/2		G7 = A7*10^{\wedge}-B7	
19	D6 = (B6-B5)/(A6-A5)			F7 = (D7-D6)/(C7-C6)			

(b) A coluna G na planilha mostra $V_b(10^{-\text{pH}})$. Em um gráfico de $V_b(10^{-\text{pH}})$ contra V_b , os pontos entre 113 e 117 μL dão uma reta cujo coeficiente angular vale $-1,178 \times 10^6$ e cuja interseção (ponto final) é 118,7 μL .

10-J. (a) O pH 9,6 passa do ponto de equivalência, de forma que o volume em excesso (V) é dado por $[\text{OH}^-] = 10^{-4,4} = (0,1000 \text{ M}) \frac{V}{50,00 + 10,00 + V} \Rightarrow V = 0,024 \text{ mL}$. (b) O pH 8,8 está antes do ponto de equivalência:

$$8,8 = 6,27 + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 339$$

Reação de titulação:	HA	+	OH ⁻	→	A ⁻	+	H ₂ O
Quantidades iniciais relativas:	10		V		—		—
Quantidades finais relativas:	10 - V		—		V		—

Para atingir uma razão $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 339$, precisamos de $V/(10 - V) = 339 \Rightarrow V = 9,97 \text{ mL}$. O erro do indicador é de $10 - 9,97 = 0,03 \text{ mL}$.

10-K. (a) $A = 2080[\text{HIn}] + 14200[\text{In}^-]$

(b) $[\text{HIn}] = x$; $[\text{In}^-] = 1,84 \times 10^{-4} - x$

$$A = 0,868 = 2080x + 14200(1,84 \times 10^{-4} - x)$$

$$\Rightarrow x = 1,44 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 6,23 - \log \frac{(1,84 \times 10^{-4}) - (1,44 \times 10^{-4})}{(1,44 \times 10^{-4})} = 6,79$$

Capítulo 11

11-A. Para todo mol de K^+ que participa da primeira reação, são produzidos quatro mols de EDTA na segunda reação.

Número de mols de EDTA = número de mols de Zn^{2+} usados na titulação

$$[\text{K}^+] = \frac{\frac{1}{4}(\text{número de mols de } \text{Zn}^{2+})}{\text{Volume da amostra original}} = \frac{\frac{1}{4}[28,73 (\pm 0,03)][0,0437 (\pm 0,0001)]}{250,0 (\pm 0,1)} = \frac{[\frac{1}{4} (\pm 0\%)] [28,73 (\pm 0,104\%)] [0,0437 (\pm 0,229\%)]}{250,0 (\pm 0,0400\%)} = 1,256 (\pm 0,255\%) \times 10^{-3} \text{ M} = 1,256 (\pm 0,003) \text{ mM}$$

11-B. $\text{Fe}^{3+} \text{ total} + \text{Cu}^{2+} \text{ em } 25,00 \text{ mL} = (16,06 \text{ mL}) \times (0,05083 \text{ M}) = 0,8163 \text{ mmol}$.

Segunda titulação:

número de milimols de EDTA utilizados: $(25,00 \text{ mL})(0,05083 \text{ M}) = 1,2708$

número de milimols de Pb^{2+} necessários: $(19,77 \text{ mL})(0,01883 \text{ M}) = 0,3723$

número de milimols de Fe^{3+} presentes: (diferença) 0,8985

Como 50,00 mL da amostra desconhecida foram usados na segunda titulação, $25,00 \text{ mL} = \frac{1}{2}(0,8985 \text{ mmol}) = 0,4492 \text{ milimol de } \text{Fe}^{3+}$. O número de milimols de Cu^{2+} em 25,00 mL é $0,8163 - 0,4492 = 0,3671 \text{ mmol}/25,00 \text{ mL} = 0,01468 \text{ M}$.

11-C. Representando a concentração total de EDTA livre como $[\text{EDTA}]$, podemos escrever

$$K_f' = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{EDTA}]} = \alpha_{Y^{4-}} K_f = (2,9 \times 10^{-7})(10^{18,78}) = 1,74 \times 10^{12}$$

A seguir são apresentados cálculos representativos:

Em 0,1 mL:

$$[\text{EDTA}] = \left(\frac{25,0 - 0,1}{25,0} \right) (0,0400 \text{ M}) \left(\frac{50,0}{50,1} \right) = 0,0398 \text{ M}$$

$$[\text{CuY}^{2-}] = \left(\frac{0,1}{50,1} \right) (0,0800 \text{ M}) = 1,60 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{K_f' [\text{EDTA}]} = \frac{(1,60 \times 10^{-4} \text{ M})}{(1,74 \times 10^{12})(0,0398 \text{ M})} = 2,3 \times 10^{-15} \text{ M} \Rightarrow \text{pCu}^{2+} = 14,64$$

Em 25,0 mL:

$$\text{Concentração formal de } \text{CuY}^{2-} = \left(\frac{25,0}{75,0} \right) (0,0800 \text{ M}) = 0,0267 \text{ M}$$

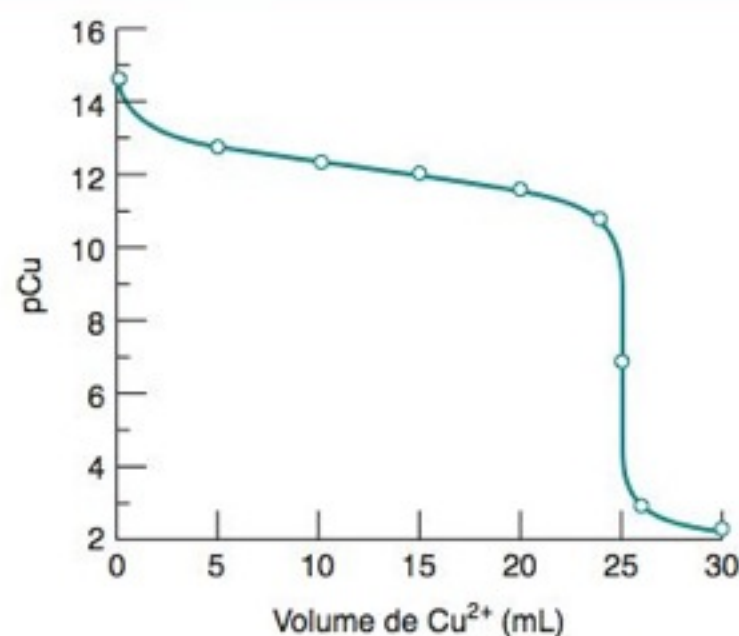
	Cu^{2+}	+	EDTA	\rightleftharpoons	CuY^{2-}
Concentração inicial:	—		—		0,0267
Concentração final:	x		x		0,0267 - x

$$\frac{0,0267 - x}{x^2} = 1,74 \times 10^{12} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 1,24 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pCu}^{2+} = 6,91$$

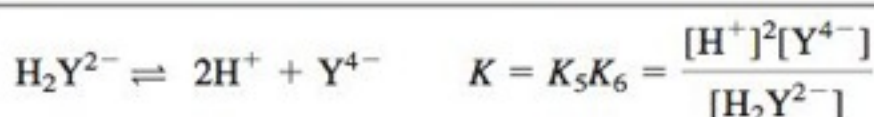
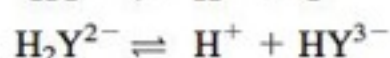
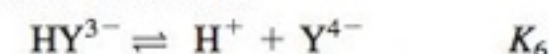
Em 26,0 mL:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \left(\frac{1,0}{76,0} \right) (0,0800 \text{ M}) = 1,05 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pCu}^{2+} = 2,98$$

Volume (mL)	pCu ²⁺	Volume	pCu ²⁺	Volume	pCu ²⁺
0,1	14,64	15,0	12,07	25,0	6,91
5,0	12,84	20,0	11,64	26,0	2,98
10,0	12,42	24,0	10,86	30,0	2,30



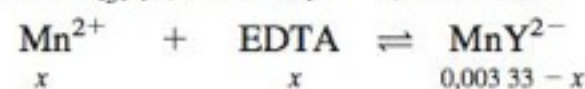
11-D. Procuramos uma relação entre $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ e $[\text{Y}^{4-}]$, que podemos relacionar ao EDTA total:



$$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Y}^{4-}]}{K_5 K_6} = \frac{[\text{H}^+]^2 \alpha_{Y^{4-}} [\text{EDTA}]}{K_5 K_6}$$

Usando os valores $[\text{H}^+] = 10^{-5,00} \text{ M}$, $\alpha_{Y^{4-}} = 2,9 \times 10^{-7}$, e $[\text{EDTA}] = 1,24 \times 10^{-7} \text{ M}$ obtém-se $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 1,1 \times 10^{-7} \text{ M}$.

11-E. (a) Um volume de Mn^{2+} requer dois volumes de EDTA para alcançar o ponto de equivalência. A concentração formal de MnY^{2-} no ponto de equivalência é $(\frac{1}{3})(0,0100 \text{ M}) = 0,00333 \text{ M}$.



$$\frac{0,00333 - x}{x^2} = \alpha_{Y^{4-}} K_f = (3,8 \times 10^{-4}) 10^{13,89} = 2,9 \times 10^{10}$$

$$\Rightarrow x = [\text{Mn}^{2+}] = 3,4 \times 10^{-7} \text{ M}$$

(b) pH Como o pH é constante, a razão $[\text{H}_3\text{Y}^-]/[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ é constante durante a titulação inteira.

$$\frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]} = K_4 \Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_4} = \frac{10^{-7,00}}{10^{-2,69}} = 4,9 \times 10^{-5}$$

11-F. K_f para $\text{CoY}^{2-} = 10^{16,45} = 2,8 \times 10^{16}$

$\alpha_{Y^{4-}} = 0,041$ em pH 9,00

$$\alpha_{\text{Co}^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \beta_2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2} = 6,8 \times 10^{-6}$$

(utilizando $\beta_1 = K_1 = 10^{4,69}$ e $\beta_2 = K_1 K_2 = 10^{7,15}$)

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = 1,16 \times 10^{15}$$

$$K_f'' = \alpha_{Co^{2+}} \alpha_{Y^{4-}} K_f = 7,9 \times 10^9$$

Em 0 mL:

$$[Co^{2+}] = \alpha_{Co^{2+}} (1,00 \times 10^{-3} M) = 6,8 \times 10^{-9} M \Rightarrow pCo^{2+} = 8,17$$

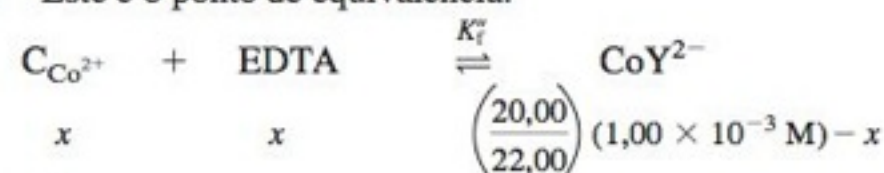
Em 1,00 mL:

$$C_{Co^{2+}} = \left(\frac{1,00}{2,00} \right) (1,00 \times 10^{-3} M) \left(\frac{20,00}{21,00} \right) = 4,76 \times 10^{-4} M$$

Fração remanescente Concentração inicial Fator de diluição

$$[Co^{2+}] = \alpha_{Co^{2+}} C_{Co^{2+}} = 3,2 \times 10^{-9} M \Rightarrow pCo^{2+} = 8,49$$

Em 2,00 mL: Este é o ponto de equivalência.



$$K_f'' = \frac{9,09 \times 10^{-4} - x}{x^2} \Rightarrow x = 3,4 \times 10^{-7} M = C_{Co^{2+}}$$

$$[Co^{2+}] = \alpha_{Co^{2+}} C_{Co^{2+}} = 2,3 \times 10^{-12} M \Rightarrow pCo^{2+} = 11,64$$

Em 3,00 mL:

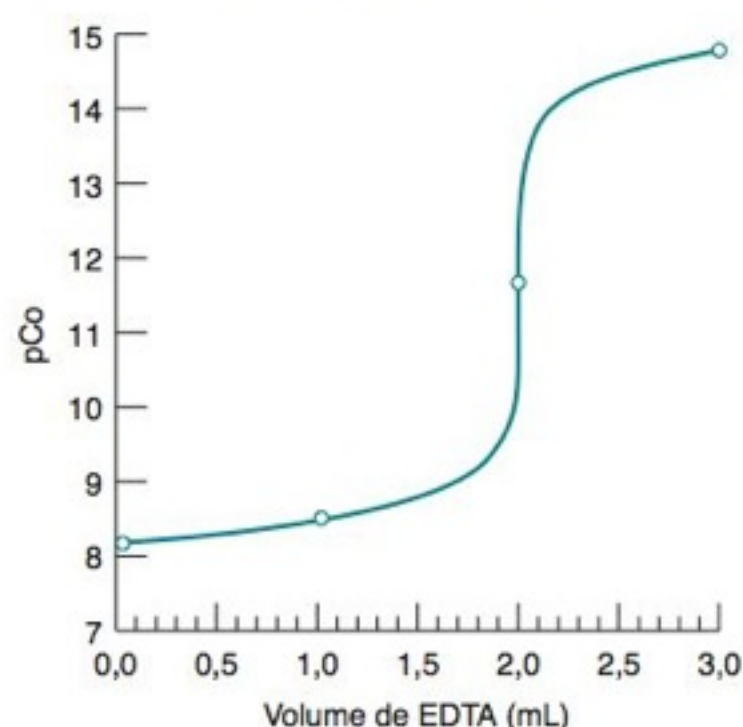
$$[EDTA \text{ em excesso}] = \frac{1,00}{23,00} (1,00 \times 10^{-2} M) = 4,35 \times 10^{-4} M$$

$$[CoY^{2-}] = \frac{20,00}{23,00} (1,00 \times 10^{-3} M) = 8,70 \times 10^{-4} M$$

Conhecendo [EDTA] e [CoY²⁻], podemos usar o equilíbrio K_f' para determinar [Co²⁺]:

$$K_f' = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][EDTA]} = \frac{[8,70 \times 10^{-4} M]}{[Co^{2+}][4,35 \times 10^{-4} M]}$$

$$\Rightarrow [Co^{2+}] = 1,7 \times 10^{-15} M \Rightarrow pCo^{2+} = 14,76$$



Planilha eletrônica para o Exercício 12-A.

11-G. 25,0 mL de ácido iminodiacético 0,120 M = 3,00 mmol

25,0 mL de Cu²⁺ 0,050 M = 1,25 mmol

	Cu ²⁺	+ 2 ácido iminodiacético	⇌	CuX ₂ ²⁻
Número de milimols inicial:	1,25	3,00		—
Número de milimols final:	—	0,50		1,25

$$\frac{[CuX_2^{2-}]}{[Cu^{2+}][X^{2-}]^2} = K_f$$

$$\frac{1,25/50,0}{[Cu^{2+}](0,50/50,0)^2} = 3,5 \times 10^{16}$$

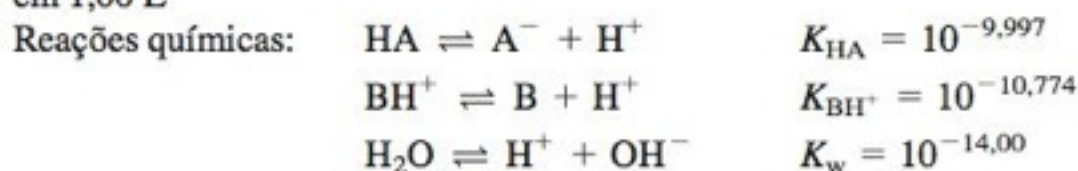
$$\Rightarrow [Cu^{2+}] = 3,4 \times 10^{-10} M$$

Capítulo 12

12-A. Hidroxibenzeno = HA com $pK_{HA} = 9,997$

Dimetilamina = B do BH⁺ monoprótico com $pK_{BH^+} = 10,774$

Mistura contém 0,010 mol de HA, 0,030 mol de B e 0,015 mol de HCl em 1,00 L



Balanco de carga: $[H^+] + [BH^+] = [OH^-] + [A^-] + [Cl^-]$

Balancos de massa: $[Cl^-] = 0,015 M$

$$[BH^+] + [B] = 0,030 M \equiv F_B$$

$$[HA] + [A^-] = 0,010 M \equiv F_A$$

Temos sete equações e sete espécies químicas.

Equações de composição fracionária:

$$[BH^+] = \alpha_{BH^+} F_B = \frac{[H^+] F_B}{[H^+] + K_{BH^+}}$$

$$[B] = \alpha_B F_B = \frac{K_{BH^+} F_B}{[H^+] + K_{BH^+}}$$

$$[HA] = \alpha_{HA} F_A = \frac{[H^+] F_A}{[H^+] + K_{HA}}$$

$$[A^-] = \alpha_{A^-} F_A = \frac{K_{HA} F_A}{[H^+] + K_{HA}}$$

Substituímos no balanço de carga:

$$[H^+] + \alpha_{BH^+} F_B = K_w/[H^+] + \alpha_{A^-} F_A + [0,015 M] \quad (A)$$

Resolvemos a Equação A para [H⁺] usando Solver na planilha eletrônica, com um “chute” inicial para o valor de pH igual a 10 na célula H10. No guia Dados, selecionamos Solver e escolhemos Opções. Entramos com o valor 1e-16 para a Precisão e clicamos no botão OK. Na janela da ferramenta Solver, selecionamos em Definir Célula de Destino a célula E12, com opção Igual A marcada em o valor de igual a 0, e selecionamos a célula H10 como Células Variáveis.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
1	Mistura de HA 0,010 M, B 0,030 M e HCl 0,015 M									
2										
3	F _A =	0,010		F _B =	0,030		[Cl ⁻] =	0,015		
4	pK _{HA} =	9,997		pK _{BH⁺} =	10,774		pK _w =	14,000		
5	K _{HA} =	1,01E-10		K _{BH⁺} =	1,68E-11		K _w =	1,00E-14		
6										
7	Espécies no balanço de carga:						Outras concentrações:			
8	[H ⁺] =	4,67E-11		[A ⁻] =	6,83E-03		[HA] =	3,17E-03		
9	[BH ⁺] =	2,20E-02		[Cl ⁻] =	0,015		[B] =	7,95E-03		
10				[OH ⁻] =	2,14E-04		pH =	10,331		
11							↑ o valor inicial é uma tentativa			
12	Carga positiva menos carga negativa				-4,92E-17	= B8+B9-E8-E9-E10				
13	Fórmulas:									
14	B5 = 10^-B4		B8 = 10^-H10			H5 = 10^-H4				
15	E5 = 10^-E4		E10 = H5/B8			E9 = H3				
16	B9 = B8*E3/(B8+E5)					E8 = B5*B3/(B8+B5)				
17	H9 = E5*E3/(B8+E5)					H8 = B8*B3/(B8+B5)				

Clicamos em Solver e Solver encontra pH = 10,33 na célula H10, dando uma carga líquida próxima a 0 na célula E12.

12-B. Usamos as constantes de equilíbrio efetivas, K' , como segue:

$$K_{HA} = \frac{[A^-]\gamma_{A^-}[H^+]\gamma_{H^+}}{[HA]\gamma_{HA}} = 10^{-9,997}$$

$$K'_{HA} = K_{HA} \left(\frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}\gamma_{H^+}} \right) = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

$$[HA] = \alpha_{HA}F_A = \frac{[H^+]F_A}{[H^+] + K'_{HA}}$$

$$[A^-] = \alpha_{A^-}F_A = \frac{K'_{HA}F_A}{[H^+] + K'_{HA}}$$

$$K_{BH^+} = \frac{[B]\gamma_B[H^+]\gamma_{H^+}}{[BH^+]\gamma_{BH^+}} = 10^{-10,774}$$

$$K'_{BH^+} = K_{BH^+} \left(\frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B\gamma_{H^+}} \right) = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

$$[BH^+] = \alpha_{BH^+}F_B = \frac{[H^+]F_B}{[H^+] + K'_{BH^+}}$$

$$[B] = \alpha_B F_B = \frac{K'_{BH^+}F_B}{[H^+] + K'_{BH^+}}$$

$$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} = 10^{-13,995}$$

$$K'_w = \frac{K_w}{\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}} = [H^+][OH^-]$$

$$[OH^-] = K'_w/[H^+]$$

$$pH = -\log([H^+]\gamma_{H^+})$$

$$[H^+] = (10^{-pH})/\gamma_{H^+}$$

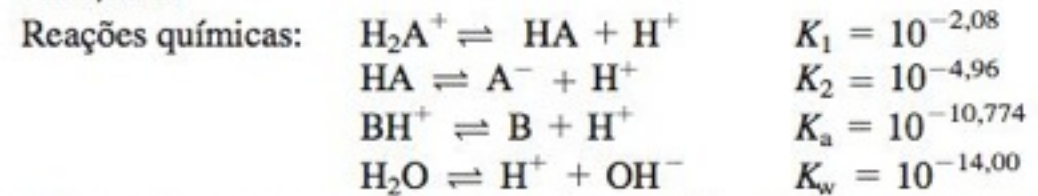
A planilha eletrônica no Exercício 12-A é modificada para a adição dos coeficientes de atividade nas células A8:H9. Constantes de equilíbrio efetivas são calculadas na linha 5. Como as dificuldades são maiores pelo uso dos coeficientes de atividade, consideramos $pK_w = 13,995$ na célula H4 em vez do valor menos preciso de 14,00. Com uma força iônica original igual a 0 na célula C17 e uma tentativa de pH = 10 na célula H14, a carga líquida na célula E16 é 0,005 56 m. Executando Solver para determinar o valor de pH que reduz a carga líquida para próximo de 0 obtemos o resultado mostrado na planilha eletrônica. A força iônica calculada na célula C18 é 0,022 0 m. Escrevemos este número na célula C17 e usamos Solver novamente para determinar o pH. Os resultados são vistos na tabela a seguir:

Iteração	Força iônica	pH
1	0	10,331
2	0,022 0	10,357
3	0,022 5	10,358
4	0,022 5	10,358

12-C. (a) Ácido 2-aminobenzoico = HA do diprótico H_2A^+ , $pK_1 = 2,08$, $pK_2 = 4,96$

Dimetilamina = B do monoprótico BH^+ , $pK_a = 10,774$

Mistura contém 0,040 mol de HA, 0,020 mol de B e 0,015 mol de HCl em 1,00 L.



Balanço de carga: $[H^+] + [H_2A^+] + [BH^+] = [OH^-] + [A^-] + [Cl^-]$

Balanços de massa: $[Cl^-] = 0,015 \text{ M}$

$[BH^+] + [B] = 0,020 \text{ M} \equiv F_B$

$[H_2A^+] + [HA] + [A^-] = 0,040 \text{ M} \equiv F_A$

Temos oito equações e oito espécies químicas.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Mistura de HA 0,010 M, B 0,030 M e HCl 0,015 M							
2	Com atividades							
3	F _A =	0,010		F _B =	0,030		[Cl ⁻] =	0,015
4	pK _{HA} =	9,997		pK _{BH⁺} =	10,774		pK _w =	13,995
5	K _{HA} ['] =	1,01E-10		K _{BH⁺} ['] =	1,68E-11		K _w ['] =	1,01E-14
6								
7	Coeficientes de atividade:							
8	H ⁺ =	1,00		A ⁻	1,00		HA	1,00
9	OH ⁻ =	1,00		BH ⁺	1,00		B	1,00
10								
11	Espécies no balanço de carga:						Outras concentrações:	
12	[H ⁺] =	4,67E-11		[A ⁻] =	6,83E-03		[HA] =	3,17E-03
13	[BH ⁺] =	2,20E-02		[Cl ⁻] =	0,015		[B] =	7,95E-03
14				[OH ⁻] =	2,17E-04		pH =	10,331
15							↑ o valor inicial é uma tentativa	
16	Carga positiva menos carga negativa =				-3,24E-17	= B12+B13-E12-E13-E14		
17	Força iônica =	0,0000	← valor inicial é 0					
18	Nova força iônica =	0,0220	← substituímos este valor na célula C17 para a próxima iteração					
19								
20	Fórmulas:							
21	B5 = (10 ^{^-B4})*H8/(E8*B8)				H8 = H9 = 1			
22	E5 = (10 ^{^-E4})*E9/(H9*B8)				E13 = H3			
23	H5 = (10 ^{^-H4})/(B8*B9)							
24	B8 = B9 = E8 = E9 = 10 ^{^(-0,51*1^2*(SQRT(\$C\$17)/(1+SQRT(\$C\$17))-0,3*\$C\$17))}							
25	B12 = (10 ^{^-H14})/B8				E14 = H5/B12			
26	B13 = B12*E3/(B12+E5)				H13 = E5*E3/(B12+E5)			
27	E12 = B5*B3/(B12+B5)				H12 = B12*B3/(B12+B5)			
28	C18 = 0.5*(B12+B13+E12+E13+E14)							

Planilha eletrônica para o Exercício 12-B.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Mistura de HA 0,040 M, B 0,020 M e HCl 0,015 M								
2									
3	F _A =	0,040		F _B =	0,020		[Cl ⁻] =	0,015	
4	pK ₁ =	2,080		pK _a =	10,774		K _w =	1,00E-14	
5	pK ₂ =	4.960		K _a =	1,68E-11				
6	K ₁ =	8,32E-03							
7	K ₂ =	1,10E-05							
8									
9	Espécies no balanço de carga:						Outras concentrações:		
10	[H ⁺] =	7,03E-05		[H ₂ A ⁺] =	2,90E-04		[HA] =	3,43E-02	
11	[BH ⁺] =	2,00E-02		[A ⁻] =	5,36E-03		[B] =	4,79E-09	
12	[OH ⁻] =	1,42E-10		[Cl ⁻] =	0,015		pH =	4,153	
13							↑o valor inicial é uma tentativa		
14	Carga positiva menos carga negativa				0,00E+00	= B10+B11+E10-B12-E11-E12			
15	Fórmulas:								
16	B16 = 10^-B4		B7 = 10^-B5			E5 = 10^-E4			
17	B10 =10^-H12		B12 =H4/B10			E12 = H3			
18	B11 = B10*E3/(B10+E5)								
19	E10 = B10^2*B3/(B10^2+B10*B6+B6*B7)								
20	E11 = B6*B7*B3/(B10^2+B10*B6+B6*B7)								
21	H10 = B10*B6*B3/(B10^2+B10*B6+B6*B7)								
22	H11 = E5*E3/(B10+E5)								

Planilha eletrônica para o Exercício 12-C.

Equações de composição fracionária:

$$[BH^+] = \alpha_{BH^+} F_B = \frac{[H^+] F_B}{[H^+] + K_a}$$

$$[B] = \alpha_B F_B = \frac{K_a F_B}{[H^+] + K_a}$$

$$[H_2A^+] = \alpha_{H_2A^+} F_A = \frac{[H^+]^2 F_A}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2}$$

$$[HA] = \alpha_{HA} F_A = \frac{K_1 [H^+] F_A}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2}$$

$$[A^-] = \alpha_{A^-} F_A = \frac{K_1 K_2 F_A}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2}$$

Substituímos no balanço de carga:

$$[H^+] + \alpha_{H_2A^+} F_A + \alpha_{BH^+} F_B = K_w/[H^+] + \alpha_{A^-} F_A + [0,015 M] \quad (A)$$

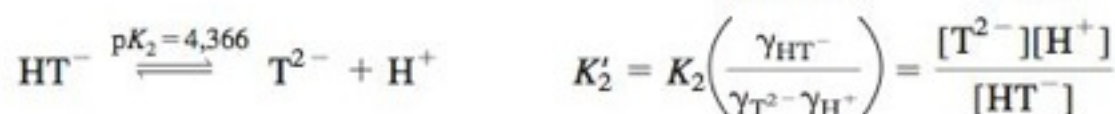
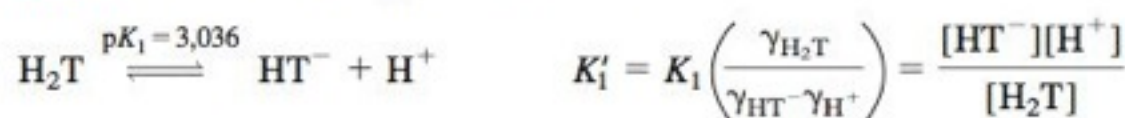
Resolvemos a Equação A para [H⁺] usando Solver na planilha eletrônica, com uma tentativa inicial de pH = 7 célula H12. No guia Dados, selecionamos Solver e escolhemos Opções. Entramos com o valor 1e-16 para a Precisão e clicamos no botão OK. Na janela da ferramenta Solver, selecionamos em Definir Célula de Destino a célula E14, com opção Igual A marcada em o Valor de igual a 0, e selecionamos a célula H12 como Células Variáveis. Clicamos em Solver e Solver encontra pH = 4,15 na célula H12, dando uma carga líquida próxima a 0 na célula E14.

(b) A partir das concentrações na planilha eletrônica, encontramos as seguintes frações do ácido 2-aminobenzoico: H₂A⁺ = 0,7%, HA = 85,9% e A⁻ = 13,4%. As frações de dimetilamina são BH⁺ = 100,0% e B = 0,0%. A previsão simples é que HCl consumiria B, dando 100% de BH⁺. Os 5 mmol restantes de B consomem 5 mmol de HA produzindo 5 mmol de A⁻ e deixando 35 mmol de HA.

Frações previstas: A⁻ = 5/40 = 12,5%, HA = 35/40 = 87,5%

pH estimado = pK₂ + log([A⁻]/[HA]) = 4,96 + log(5/35) = 4,11

12-D. Constantes de equilíbrio efetivas:



$$[OH^-] = K'_w/[H^+] \quad pH = -\log([H^+] \gamma_{H^+})$$

A planilha eletrônica é modificada em relação àquela usada para adição dos coeficientes de atividade nas células A10:H11. A força iônica para o cálculo dos coeficientes de atividade usando a equação de Davies está na célula C20. A força iônica inicial é considerada igual a 0.

A primeira tentativa para o pH na célula H17 é 5. Então usamos Solver para encontrar o pH na célula H17 que faz a carga líquida na célula H19 próxima de 0. A partir deste pH, todas as concentrações são calculadas e a nova força iônica é encontrada na célula C21. Esta nova força iônica é introduzida na célula C20 para a próxima iteração. A partir da nova força iônica, novos coeficientes de atividade são calculados e assim como novos valores de K' nas células B6, B7, E5 e H5. O pH que satisfaz o balanço de carga na célula E19 e então encontrado novamente com Solver e o processo todo é repetido até que a força iônica alcança um valor constante.

Iteração	Força iônica	pH
1	0	4,298
2	0,052 3	4,116
3	0,053 9	4,114
4	0,054 0	4,114

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Mistura de Na ⁺ HT ⁻ 0,020 M, 0,015 M PyH ⁺ Cl ⁻ e 0,010 M KOH - cálculo com atividades							
2								
3	F _{H2T} =	0,020		F _{PyH⁺} =	0,015		[K ⁺] =	0,010
4	pK ₁ =	3,036		pK _a =	5,20		pK _w =	13,995
5	pK ₂ =	4,366		K _a ' =	6,31E-06		K _w ' =	1,52E-14
6	K ₁ ' =	1,38E-03						
7	K ₂ ' =	9,67E-05						
8								
9	Coeficientes de atividade da equação de Davies:							
10	H ⁺ =	0,82		HT ⁻ =	0,82		OH ⁻ =	0,82
11	PyH ⁺ =	0,82		T ²⁻ =	0,45			
12								
13	Espécies no balanço de carga:						Outras concentrações:	
14	[H ⁺] =	9,42E-05		[OH ⁻] =	1,61E-10		[H ₂ T] =	6,52E-04
15	[PyH ⁺] =	1,41E-02		[HT ⁻] =	9,54E-03		[Py] =	9,42E-04
16	[Na ⁺] =	0,020		[T ²⁻] =	9,80E-03			
17	[K ⁺] =	0,010		[Cl ⁻] =	0,015		pH =	4,114
18							↑ o valor inicial é uma tentativa	
19	Carga positiva menos carga negativa =				2,78E-17	=B14+B15+B16+B17		
20	Força iônica =		0,0540	← valor inicial é 0		-E14-E15-2*E16-E17		
21	Nova força iônica =		0,0540	← substituímos este valor na célula C17 para a próxima iteração				
22								
23	Fórmulas:							
24	B6 = 10 ^{^-B4*(1/(E10*B10))}			B14 = (10 ^{^-H17})/B10		E14 = H5/B14		
25	B7 = 10 ^{^-B5*(E10/(E11*B10))}			B16 = B3		E17 = E3		
26	E5 = 10 ^{^-E4*(B11/B10)}			B17 = H3				
27	H5 = (10 ^{^-H4})/(B10*H10)							
28	B10=B11=E10=H10 = 10 ^{^(-0.51*1^2*(SQRT(\$C\$20)/(1+SQRT(\$C\$20))-0.3*\$C\$20))}							
29	E11 = 10 ^{^(-0.51*2^2*(SQRT(\$C\$20)/(1+SQRT(\$C\$20))-0.3*\$C\$20))}							
30	B15 = B14*E3/(B14+E5)							
31	E15 = B14*B6*B3/(B14^2+B14*B6+B6*B7)							
32	E16 = B6*B7*B3/(B14^2+B14*B6+B6*B7)							
33	H14 = B14^2*B3/(B14^2+B14*B6+B6*B7)							
34	H15 = E5*E3/(B14+E5)							
35	C21 = 0.5*(B14+B15+B16+B17+E14+E15+4*E16+E17)							

Planilha eletrônica para o Exercício 12-D.

12-E. $\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4(aq)$ $K_{pi} = 10^{2,23} (=169,8)$
Se a hidrólise é desprezada, $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ e $[\text{MgSO}_4] = F - [\text{Mg}^{2+}]$,
em que F é a concentração formal (0,025 M). Resolvemos a equação

$$K'_{pi} = K_{pi} \left(\frac{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{MgSO}_4}} \right) = \frac{[\text{MgSO}_4(aq)]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{F - [\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Mg}^{2+}]^2} \quad (\text{A})$$

com $\gamma_{\text{MgSO}_4} = 1$ pois o MgSO_4 é neutro.

(a) Inicialmente, consideramos $\gamma_{\text{Mg}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,00$ e usamos Solver (ou o tratamento de equação quadrática) para determinar a $[\text{Mg}^{2+}]$ que satisfaz a Equação A. Na planilha eletrônica, usamos como tentativa inicial $[\text{Mg}^{2+}] = 0,0125 \text{ M}$ na célula B11. Na guia Dados, selecionamos Solver e escolhemos Opções. Entramos com o valor 1e-6 para a Precisão e clicamos no botão OK. Na janela da ferramenta Solver, selecionamos em Definir Célula de Destino a célula F14, com opção Igual A marcada em o Valor de igual a 169,8, e selecionamos a célula B11 como Células Variáveis. Clicamos em Solver e Solver determina $[\text{Mg}^{2+}] = 0,00954 \text{ M}$ e $\mu = 0,0382 \text{ M}$.

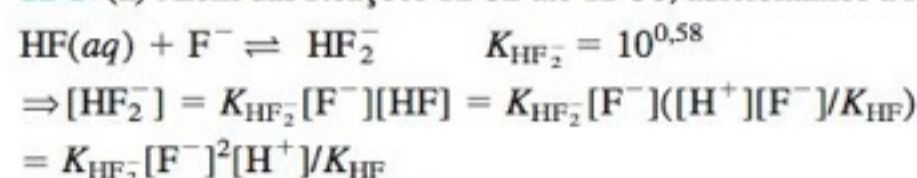
(b) Escrevemos o valor de $\mu = 0,0382 \text{ M}$ na célula F3. Esta força iônica muda de 169,8 para 40,7. Executamos Solver novamente, e desta vez selecionamos em Definir Célula de Destino a célula F14, com opção Igual A marcada em o Valor de igual a 40,7, e selecionamos a célula B11 como Células Variáveis. Solver determina $[\text{Mg}^{2+}] = 0,0154 \text{ M}$ e $\mu = 0,0615 \text{ M}$. Escrevemos 0,0615 na célula F3 e repetimos o processo

novamente. A sucessão de resultados é mostrada na tabela vista a seguir. A fração de par de íons é $[\text{MgSO}_4(aq)]/F = 33\%$.

Iteração	Força iônica (mM)	$[\text{Mg}^{2+}]$ (mM)
1	0	9,54
2	38,2	15,4
3	61,5	16,5
4	66,0	16,7
5	66,7	16,7
6	66,8	16,7

(c) A força iônica é 0,067 M, não 0,10 M.

12-F (a) Além das Reações 12-32 até 12-36, adicionamos a reação



O balanço de carga torna-se

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaF}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{F}^-] - [\text{HF}_2^-] = 0 \quad (\text{A})$$

e o balanço de massa é

$$2([\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaF}^+]) = [\text{F}^-] + [\text{HF}] + [\text{CaF}^+] + 2[\text{HF}_2^-]$$

$$2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{CaOH}^+] + [\text{CaF}^+] - [\text{F}^-] - [\text{HF}] - 2[\text{HF}_2^-] = 0$$

	A	B	C	D	E	F
1	Pares de íons de MgSO ₄ com atividades usando a eq. de Davies					
2						
3	F =	0,025		Força iônica =		0,0000
4	log K _{pi} =	2,23		Nova força iônica =		0,0382
5	K _{pi} ' =	169,8				
6						
7	Coeficientes de atividade da equação de Davies:					
8	γ _{Mg} =	1,00		γ _{SO4} =	1,00	
9						
10	Concentrações:					
11	[Mg ²⁺] =	0,00954	← o valor inicial é uma tentativa			
12	[MgSO ₄ (aq)] =	0,01546		[SO ₄ ²⁻] =	0,00954	
13						
14	Quociente de reação = [MgSO ₄ (aq)]/([Mg ²⁺][SO ₄ ²⁻]) =					169,8
15	% de pares de íons =	61,8	= 100*B12/B3			
16						
17	Fórmulas:					
18	B5 = (10^B4)*B8*E8		B12 = B3-B11		E12 = B11	
19	B8 = E8 = 10^(-0.51*2^2*(SQRT(\$F\$3)/(1+SQRT(\$F\$3))-0.3*\$F\$3))					
20	F14 = B12/(B11*E12)		F4 = 0,5*(B11*4+E12*4)			

Planilha eletrônica para o Exercício 12-E.

Substituímos as expressões de equilíbrio para as várias espécies no balanço de massa:

$$\frac{2K_{ps}}{[F^-]^2} + \frac{2K_aK_{ps}}{[H^+][F^-]^2} + \frac{K_{pi}K_{ps}}{[F^-]} - [F^-] - \frac{[H^+][F^-]}{K_{HF}} - \frac{2K_{HF_2}[F^-]^2[H^+]}{K_{HF}} = 0 \quad (B)$$

Para um dado valor de [H⁺], usamos Solver para determinar o valor de [F⁻] que faz o lado esquerdo da Equação B igual a 0. A partir da [H⁺] e [F⁻], calculamos as concentrações restantes usando as expressões de equilíbrio. Os resultados são mostrados na forma de um gráfico.

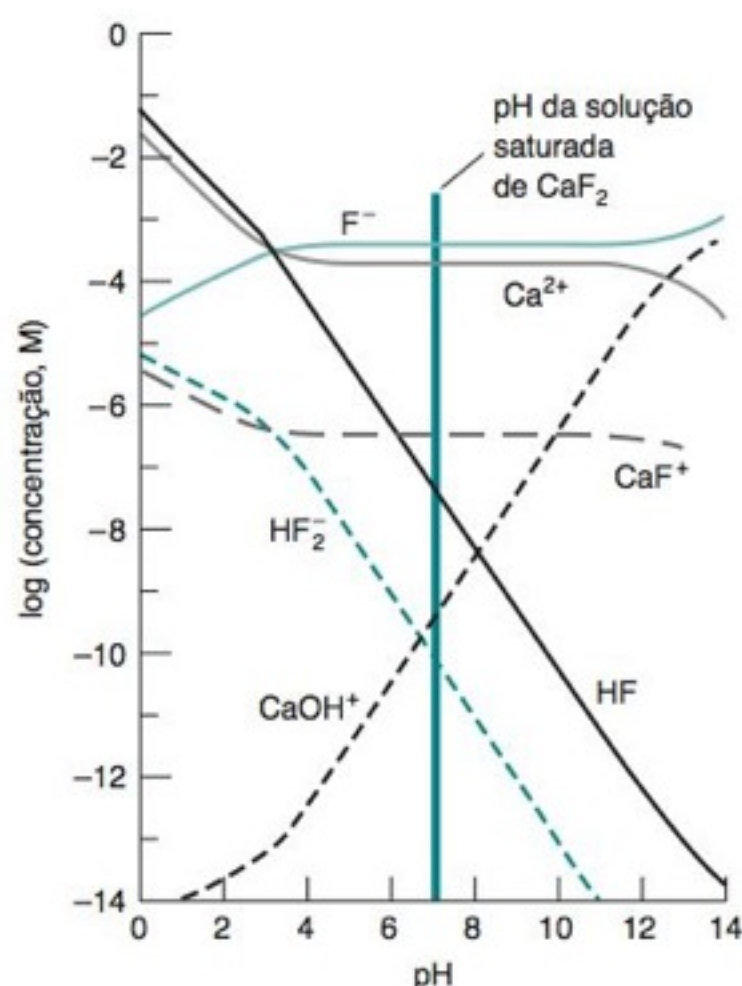
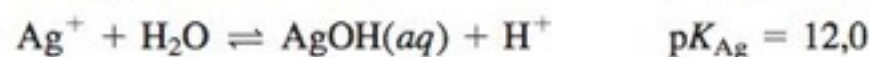
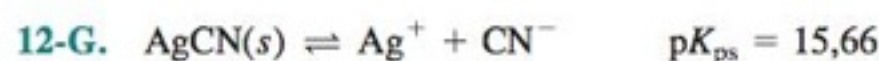


Gráfico do Exercício 12-F.

(b) Para determinar o pH de uma solução não tamponada, determinamos a [H⁺] em que o balanço de carga (A) também é satisfeito. Como [HF₂⁻] é desprezível próximo ao pH neutro, o pH permanece constante para o caso considerado no texto. O pH da solução não tamponada é 7,10 e as concentrações são:

$$\begin{aligned} [F^-] &= 4,00 \times 10^{-4} \text{ M} & [Ca^{2+}] &= 2,00 \times 10^{-4} \text{ M} \\ [HF] &= 4,67 \times 10^{-8} \text{ M} & [CaOH^+] &= 5,03 \times 10^{-10} \text{ M} \\ [HF_2^-] &= 7,11 \times 10^{-11} \text{ M} & [CaF^+] &= 3,44 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$



Expressamos todas as concentrações em termos de [Ag⁺] e [H⁺]:

$$[CN^-] = K_{ps}/[Ag^+]$$

$$[HCN(aq)] = \frac{[H^+][CN^-]}{K_{HCN}} = \frac{[H^+]K_{ps}}{K_{HCN}[Ag^+]}$$

$$[AgOH(aq)] = \frac{K_{Ag}[Ag^+]}{[H^+]}$$

Balanço de massa: prata total = cianeto total

$$[Ag^+] + [AgOH(aq)] = [CN^-] + [HCN(aq)]$$

Substituímos as expressões para as concentrações no balanço de massa:

$$[Ag^+] + \frac{K_{Ag}[Ag^+]}{[H^+]} = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} + \frac{[H^+]K_{ps}}{K_{HCN}[Ag^+]} \quad (A)$$

Manipulamos a Eq. A de modo a obter a solução da [Ag⁺] em função de [H⁺] ou usamos Solver para determinar [Ag⁺] em função de [H⁺].

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Solubilidade do AgCN							
2								
3	pK _{ps} =	15,66		K _{ps} =	2,2E-16		K _w =	1,00E-14
4	pK _{HCN} =	9,21		K _{HCN} =	6,2E-10			
5	pK _{Ag} =	12,00		K _{Ag} =	1,0E-12			
6								Carga
7	pH	[H ⁺]	[Ag ⁺]	[CN ⁻]	[HCN]	[AgOH]	[OH ⁻]	líquida
8	0	1,0E+00	6,0E-04	3,7E-13	6,0E-04	6,0E-16	1,00E-14	1,0E+00
9	2	1,0E-02	6,0E-05	3,7E-12	6,0E-05	6,0E-15	1,00E-12	1,0E-02
10	4	1,0E-04	6,0E-06	3,7E-11	6,0E-06	6,0E-14	1,00E-10	1,1E-04
11	6	1,0E-06	6,0E-07	3,7E-10	6,0E-07	6,0E-13	1,00E-08	1,6E-06
12	7,28	5,3E-08	1,4E-07	1,6E-09	1,4E-07	2,6E-12	1,89E-07	3,7E-21
13	8	1,0E-08	6,1E-08	3,6E-09	5,8E-08	6,1E-12	1,00E-06	-9,3E-07
14	10	1,0E-10	1,6E-08	1,4E-08	2,2E-09	1,6E-10	1,00E-04	-1,0E-04
15	12	1,0E-12	1,0E-08	2,1E-08	3,4E-11	1,0E-08	1,00E-02	-1,0E-02
16	14	1,0E-14	1,5E-09	1,5E-07	2,4E-12	1,5E-07	1,00E+00	-1,0E+00
17								
18	B8 = 10^-A8		D8 = \$E\$3/C8		E8 = B8*D8/\$E\$4		F8 = \$E\$5*C8/B8	
19	C8 = SQRT(\$E\$3*(\$E\$4+B8)*(B8)/(\$E\$4*(B8+\$E\$5)))							
20	G8 = \$H\$3/B8		H8 = B8+C8-D8-G8					

Planilha eletrônica para o Exercício 12-G.

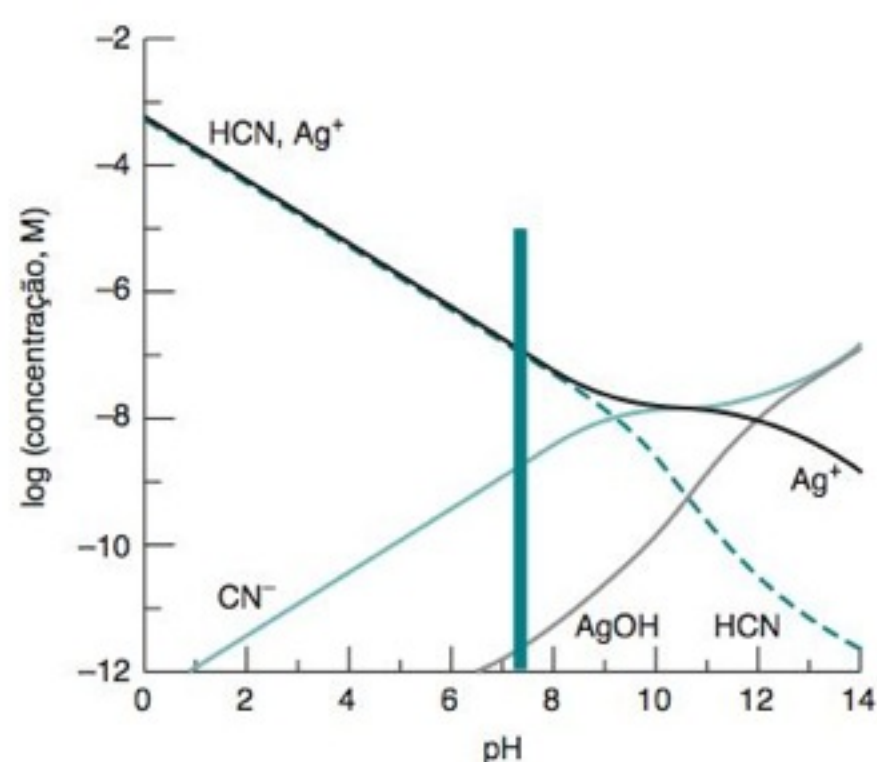


Gráfico para o Exercício 12-G.

Usaremos a solução algébrica, que é fácil para este exercício. Multiplicamos ambos os lados pela $[Ag^+]$ e resolvemos:

$$\begin{aligned}
 [Ag^+]^2 + \frac{K_{Ag}[Ag^+]^2}{[H^+]} &= K_{ps} + \frac{[H^+]K_{ps}}{K_{HCN}} \\
 [Ag^+]^2 \left(\frac{[H^+] + K_{Ag}}{[H^+]} \right) &= K_{ps} \left(\frac{K_{HCN} + [H^+]}{K_{HCN}} \right) \\
 [Ag^+] &= \sqrt{\frac{K_{ps}(K_{HCN} + [H^+])[H^+]}{K_{HCN}([H^+] + K_{Ag})}} \quad (B)
 \end{aligned}$$

A planilha eletrônica usa a Equação B para determinar $[Ag^+]$ na coluna C. O pH é a entrada na coluna A. Para determinar o pH de uma solução não tamponada, determinamos o pH em que a carga líquida na coluna H é zero. Usamos Solver para encontrar que o pH é igual a 7,28 na célula A12, o que faz a carga líquida na célula H12 ser igual a 0.

$$\begin{aligned}
 12-H. \quad (a) \quad \bar{n}_H &= \frac{\text{número de mols de } H^+ \text{ ligado}}{\text{número de mols total de ácido fraco}} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} \\
 &= \frac{[HA]}{F_{HA}} = \frac{F_{HA} - [A^-]}{F_{HA}} \quad (A)
 \end{aligned}$$

Balço de carga: $[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]_{HCl} + [A^-]$

ou $-[A^-] = [OH^-] + [Cl^-]_{HCl} - [H^+] - [Na^+]$

Coloque esta expressão para $-[A^-]$ no numerador de (A):

$$\begin{aligned}
 \bar{n}_H(\text{experimental}) &= \frac{F_{HA} + [OH^-] + [Cl^-]_{HCl} - [H^+] - [Na^+]}{F_{HA}} \\
 &= 1 + \frac{[OH^-] + [Cl^-]_{HCl} - [H^+] - [Na^+]}{F_{HA}}
 \end{aligned}$$

Fazendo as mesmas substituições usadas na Seção 12-4, obtemos a Eq. 12-59 com $n = 1$. A expressão para teórica é $\bar{n}_H(\text{teórico}) = \alpha_{HA} = [H^+]/([H^+] + K_a)$.

(b) Os valores otimizados de pK'_w e pK_a nas células B9 e B10 na planilha eletrônica são 13,869 e 4,726. Eles foram obtidos a partir das tentativas iniciais de $pK'_w = 14$ e $pK_a = 5$ depois da execução de Solver para minimizar a soma dos resíduos ao quadrado na célula B11. O banco de dados do NIST lista $pK_a = 4,757$ em $\mu = 0$ e $pK_a = 4,56$ em $\mu = 0,1$ M. Nosso valor observado de 4,726 em $\mu = 0,1$ M sugere que o experimento de titulação não foi muito preciso.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Gráfico de diferença para o ácido acético						
2				C15 = 10^-B15/\$B\$8			
3	NaOH titulante =	0,4905	C _b (M)	D15 = 10^-B\$9/C15			
4	Volume inicial =	200	V _o (mL)	E15 = \$B\$7+(\$B\$6-\$B\$3*A15			
5	Ácido acético =	3,96	L (mmol)		-(C15-D15)*(\$B\$4+A15))/ \$B\$5		
6	HCl adicionado =	0,484	A (mmol)	F15 = \$C15/(\$C15+\$E\$10)			
7	Número de H ⁺ =	1	n	G15 = (E15-F15)^2			
8	Coef. de atividade =	0,78	γ _H				
9	pK _w ' =	13,869					
10	pK _a =	4,726		K _a =	1,881E-05	= 10^-B10	
11	Σ(resid) ² =	0,0045	= soma da coluna G				
12							
13	v	pH	[H ⁺] =	[OH ⁻] =	Experimental	Teórico	(resíduos) ² =
14	mL NaOH		(10^-pH)/γ _H	(10^-pK _w)/[H ⁺]	n _H	n _H = α _{HA}	(n _{exp} -n _{teór}) ²
15	0,00	2,79	2,08E-03	6,50E-12	1,017	0,991	0,000685
16	0,30	2,89	1,65E-03	8,19E-12	1,002	0,989	0,000163
17	:						
18	4,80	4,78	2,13E-05	6,36E-10	0,527	0,531	0,000018
19	5,10	4,85	1,81E-05	7,47E-10	0,490	0,491	0,000001
20	:						
21	10,20	11,39	5,22E-12	2,59E-03	-0,004	0,000	0,000014
22	10,50	11,54	3,70E-12	3,66E-03	0,016	0,000	0,000259

Planilha eletrônica para o Exercício 12-H.

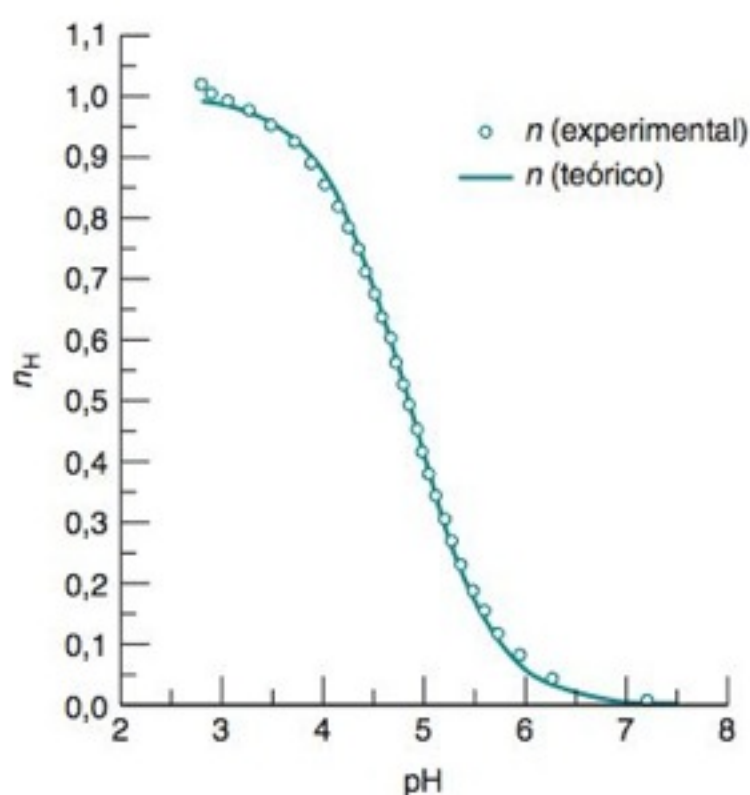


Gráfico para o Exercício 12-H.

Capítulo 13

13-A. O potencial da pilha será de 1,35 V porque todas as atividades são unitárias.

$$I = P/E = 0,010 \text{ W}/1,35 \text{ V} = 7,41 \times 10^{-3} \text{ C/s}$$

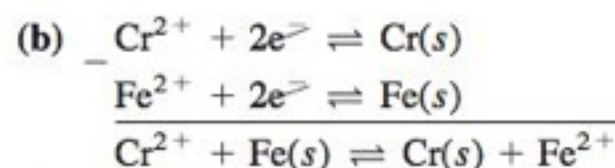
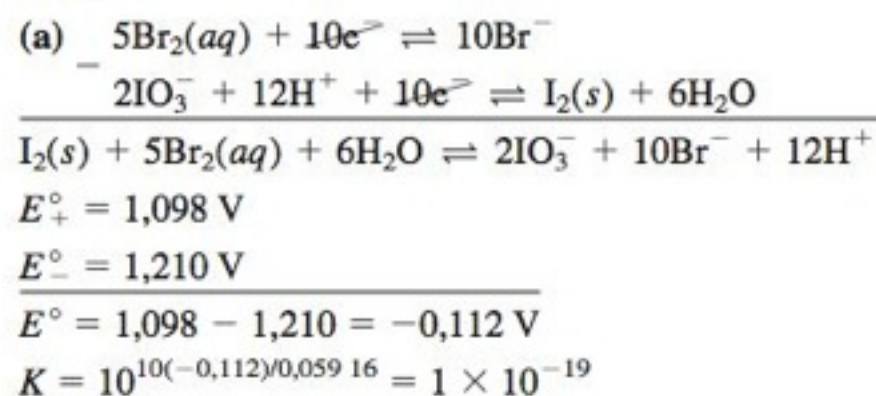
$$\text{mol e}^-/\text{s} = (7,41 \times 10^{-3} \text{ C/s})/(9,649 \times 10^4 \text{ C/mol})$$

$$= 7,68 \times 10^{-8} \text{ mol e}^-/\text{s} = 2,42 \text{ mols e}^-/365 \text{ dias}$$

$$= 1,21 \text{ mol de HgO}/365 \text{ dias} = 0,262 \text{ kg de HgO}$$

$$= 0,578 \text{ lb}$$

13-B.

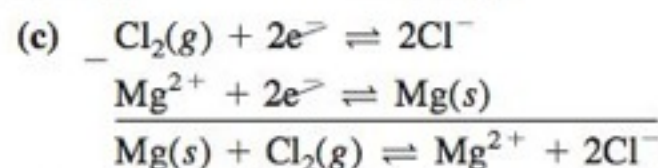


$$E^\circ_+ = -0,89 \text{ V}$$

$$E^\circ_- = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ = -0,89 - (-0,44) = -0,45 \text{ V}$$

$$K = 10^{2(-0,45)/0,05916} = 6 \times 10^{-16}$$

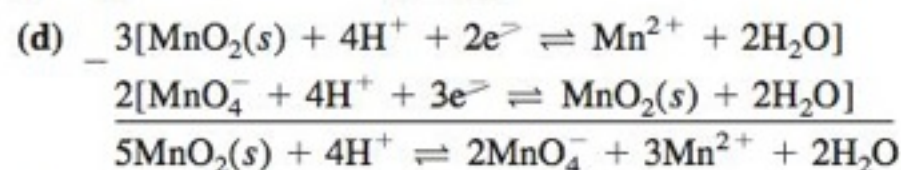


$$E^\circ_+ = 1,360 \text{ V}$$

$$E^\circ_- = -2,360 \text{ V}$$

$$E^\circ = 1,360 - (-2,360) = 3,720 \text{ V}$$

$$K = 10^{2(3,720)/0,05916} = 6 \times 10^{125}$$



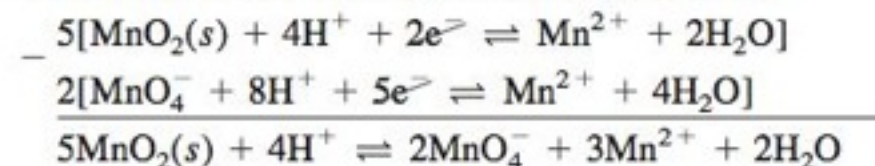
$$E^\circ_+ = 1,230 \text{ V}$$

$$E^\circ_- = 1,692 \text{ V}$$

$$E^\circ = 1,230 - 1,692 = -0,462 \text{ V}$$

$$K = 10^{6(-0,462)/0,05916} = 1 \times 10^{-47}$$

Uma outra forma de se responder (d) é a seguinte:

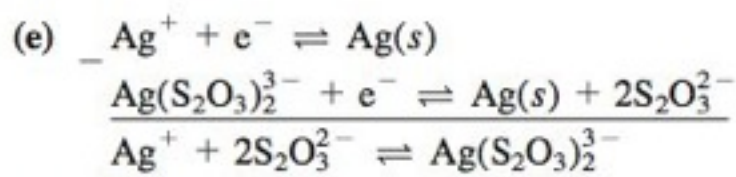


$$E^\circ_+ = 1,230 \text{ V}$$

$$E^\circ_- = 1,507 \text{ V}$$

$$E^\circ = 1,230 - 1,507 = -0,277 \text{ V}$$

$$K = 10^{10(-0,277)/0,05916} = 2 \times 10^{-47}$$

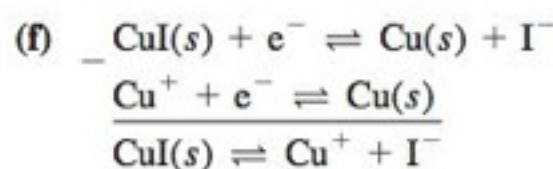


$$E^\circ_+ = 0,799 \text{ V}$$

$$E^\circ_- = 0,017 \text{ V}$$

$$E^\circ = 0,799 - 0,017 = 0,782 \text{ V}$$

$$K = 10^{0,782/0,05916} = 2 \times 10^{13}$$

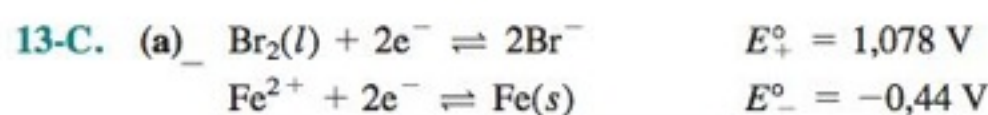


$$E^\circ_+ = -0,185 \text{ V}$$

$$E^\circ_- = 0,518 \text{ V}$$

$$E^\circ = -0,185 - 0,518 = -0,703 \text{ V}$$

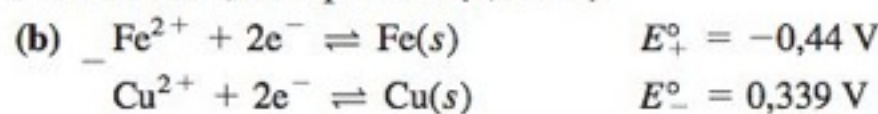
$$K = 10^{-0,703/0,05916} = 1 \times 10^{-12}$$



$$E = \left\{ 1,078 - \frac{0,05916}{2} \log(0,050)^2 \right\} - \left\{ -0,44 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{0,010} \right\}$$

$$= 1,555 - (-0,50) = 1,65 \text{ V}$$

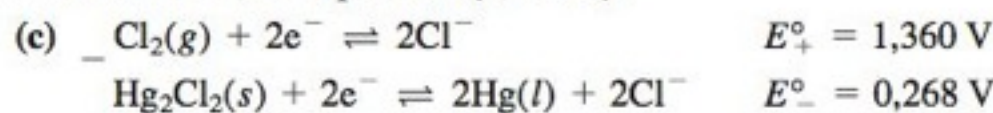
Elétrons fluem do eletrodo de Fe, mais negativo (0,050 V), para o eletrodo de Pt, mais positivo (1,155 V).



$$E = \left\{ -0,44 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{0,050} \right\} - \left\{ 0,339 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{0,020} \right\}$$

$$= -0,48 - (0,289) = -0,77 \text{ V}$$

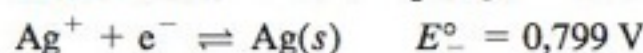
Elétrons fluem do eletrodo de Fe, mais negativo (-0,48 V), para o eletrodo de Cu, mais positivo (0,289 V).



$$E = \left\{ 1,360 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{(0,040)^2}{0,50} \right\} - \left\{ 0,268 - \frac{0,05916}{2} \log(0,060)^2 \right\}$$

$$= 1,434 - (0,340) = 1,094 \text{ V}$$

Elétrons fluem do eletrodo de Hg, mais negativo (0,340 V), para o eletrodo de Pt, mais positivo (1,434 V).



$$E^\circ = E^\circ_+ - E^\circ_- = -0,799 \text{ V}$$

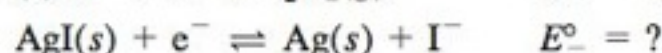
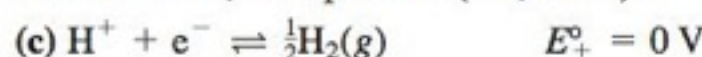
$$E = \left\{ 0 - 0,05916 \log \frac{P_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]} \right\} - \left\{ 0,799 - 0,05916 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right\}$$

$$\text{(b)} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{I}^-]} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{0,10} = 8,3 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$E = \left\{ 0 - 0,059 \log \frac{\sqrt{0,20}}{0,10} \right\} - \left\{ 0,799 - 0,05916 \log \frac{1}{8,3 \times 10^{-16}} \right\}$$

$$= -0,038 - (-0,093) = 0,055 \text{ V}$$

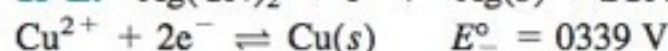
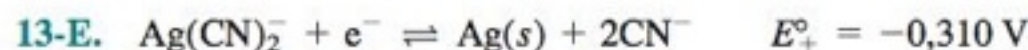
Elétrons fluem do eletrodo de Ag, mais negativo (-0,093 V), para o eletrodo de Pt, mais positivo (-0,038 V).



$$0,055 = \left\{ 0 - 0,05916 \log \frac{\sqrt{0,20}}{0,10} \right\} - \{ E^\circ_- - 0,05916 \log(0,10) \}$$

$$\Rightarrow E^\circ_- = -0,153 \text{ V}$$

O Apêndice H informa que $E^\circ_- = -0,152 \text{ V}$.



$$E = \left\{ -0,310 - 0,05916 \log \frac{[\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} \right\} - \left\{ 0,339 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right\}$$

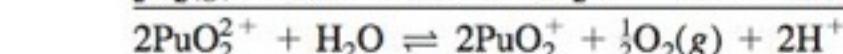
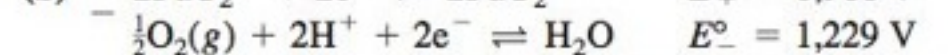
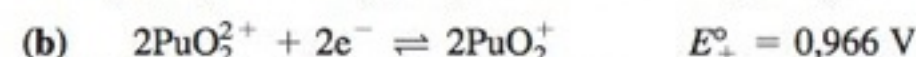
Sabemos que $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0,010 \text{ M}$ e $[\text{Cu}^{2+}] = 0,030 \text{ M}$. Para determinar $[\text{CN}^-]$ em pH 8,21, escrevemos

$$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{CN}^-] = 0,10 [\text{HCN}]$$

Mas, como $[\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = 0,10 \text{ M}$, $[\text{CN}^-] = 0,0091 \text{ M}$. Colocando essa concentração na equação de Nernst, temos que $E = -0,187 - (0,294) = -0,481 \text{ V}$. Elétrons fluem do eletrodo de Ag, mais negativo (-0,187 V), para o eletrodo de Cu, mais positivo (0,294 V).



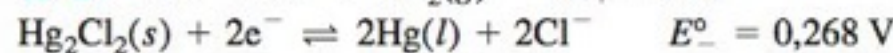
$$-3F(1,021) = -1F(0,966) - 1F E^\circ - 1F(1,006) \Rightarrow E^\circ = 1,091 \text{ V}$$



$$E = \left\{ 0,966 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{PuO}_2^{2+}]^2}{[\text{PuO}_2^+]^2} \right\} - \left\{ 1,229 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{1/2}[\text{H}^+]^2} \right\}$$

$[\text{PuO}_2^+]$ cancela $[\text{PuO}_2^{2+}]$ porque elas são iguais. Em pH 2,00, inserimos $[\text{H}^+] = 10^{-2,00}$ e $P_{\text{O}_2} = 0,20$ para determinar $E = -0,134 \text{ V}$.

Como $E < 0$, a reação não é espontânea e a água não é oxidada. Em pH 7,00, determinamos $E = +0,161 \text{ V}$, de modo que a água será oxidada.



$$E = \left\{ -\frac{0,05916}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right\} - \left\{ 0,268 - \frac{0,05916}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 \right\}$$

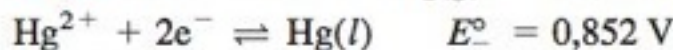
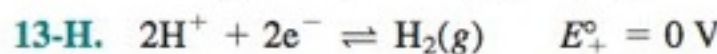
Determinamos $[\text{H}^+]$ na meia-pilha da direita considerando a química ácido-base do KHP, a forma intermediária de um ácido diprótico:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 (0,050) + K_1 K_w}{K_1 + 0,050}} = 6,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$E = \left\{ -\frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{(6,5 \times 10^{-5})^2} \right\} - \left\{ 0,268 - \frac{0,05916}{2} \log (0,10)^2 \right\}$$

$$= -0,2477 - 0,3272 = -0,575 \text{ V}$$

Elétrons fluem do eletrodo de Pt, mais negativo (-0,2477 V), para o eletrodo de Hg, mais positivo (0,3272 V).



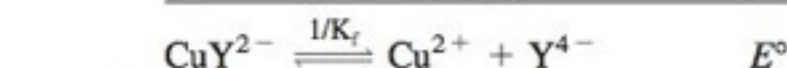
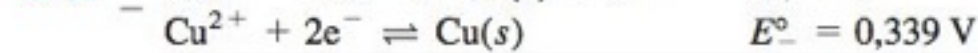
$$E = \left\{ -\frac{0,05916}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right\} - \left\{ 0,852 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} \right\}$$

$$0,083 = \left\{ -\frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{1^2} \right\} - \left\{ 0,852 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} \right\}$$

$$\Rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-32} \text{ M}$$

$[\text{HgI}_4^{2-}] = 0,0010 \text{ M}$. Para obter esta quantidade de HgI_4^{2-} , a concentração de I^- deve ser reduzida de 0,500 M para 0,496 M, pois um íon Hg^{2+} reage com quatro íons I^- .

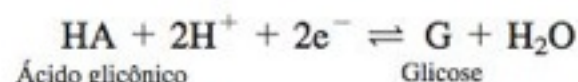
$$K = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4} = \frac{(0,0010)}{(2,5 \times 10^{-32})(0,496)^4} = 7 \times 10^{29}$$



$$E^\circ = \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{K_f} = -0,556 \text{ V}$$

$$E^\circ_+ = E^\circ + E^\circ_- = -0,556 + 0,339 = -0,217 \text{ V}$$

13-J. Para comparar a glicose e o H_2 em $pH = 0$, precisamos saber o E° de cada um. Para o H_2 $E^\circ = 0$ V. Para a glicose, determinamos E° a partir de E° :



$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[G]}{[HA][H^+]^2}$$

Porém $F_G = [G]$ e $[HA] = \frac{[H^+]F_{HA}}{[H^+] + K_a}$. Substituindo esses valores na equação de Nernst, tem-se

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{F_G}{\left(\frac{[H^+]F_{HA}}{[H^+] + K_a}\right)[H^+]^2}$$

$$= E^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[H^+] + K_a}{[H^+]^3} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{F_G}{F_{HA}}$$

Isto é, $E^\circ = -0,45$ V quando $[H^+] = 10^{-7}$

$$-0,45 \text{ V} = E^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{10^{-7,00} + 10^{-3,56}}{(10^{-7,00})^3}$$

$$\Rightarrow E^\circ = +0,06_6 \text{ V para a glicose}$$

Como E° do H_2 é mais negativo que o E° da glicose, o H_2 é um agente redutor mais forte em pH 0,00.

13-K. (a) Cada H^+ fornece $\frac{1}{2}(34,5 \text{ kJ})$ quando passa do exterior para o interior.

$$\Delta G = -\frac{1}{2}(34,5 \times 10^3 \text{ J}) = -RT \ln \frac{\mathcal{A}_{\text{alta}}}{\mathcal{A}_{\text{baixa}}}$$

$$\frac{\mathcal{A}_{\text{alta}}}{\mathcal{A}_{\text{baixa}}} = 1,05 \times 10^3 \Rightarrow \Delta pH = \log(1,05 \times 10^3) = 3,02 \text{ unidades de pH}$$

$$(b) \Delta G = -nFE \text{ (em que } n = \text{ carga do } H^+ = 1)$$

$$-\frac{1}{2}(34,5 \times 10^3 \text{ J}) = -1FE \Rightarrow E = 0,179 \text{ V}$$

$$(c) \text{ Se } \Delta pH = 1,00, \mathcal{A}_{\text{alta}} / \mathcal{A}_{\text{baixa}} = 10$$

$$\Delta G(pH) = -RT \ln 10 = -5,7 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta G(\text{elétrico}) = \left[\frac{1}{2}(34,5) - 5,7 \right] \text{ kJ} = 11,5 \text{ kJ}$$

$$E = \frac{\Delta G(\text{elétrico})}{F} = 0,120 \text{ V}$$

Capítulo 14

14-A. A reação no eletrodo de prata (escrita como uma redução) é $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$, e o potencial da pilha é escrito como

$$E = E_+ - E_- = E_+ - E(\text{E.C.S.}) = E_+ - 0,241$$

$$= \left(0,799 - 0,05916 \log \frac{1}{[Ag^+]} \right) - 0,241$$

$$= 0,558 + 0,05916 \log [Ag^+]$$

Reações de titulação: $Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr(s)$ $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-13}$

O ponto de equivalência é $V_e = 25,0$. Entre 0 e 25 mL, existe na solução Ag^+ que não reagiu.

$$1,0 \text{ mL: } [Ag^+] = \left(\frac{24,0}{25,0} \right) (0,100 \text{ M}) \left(\frac{50,0}{51,0} \right) = 0,0941 \text{ M}$$

Fração de Ag^+ restante
Concentração inicial de Ag^+
Fator de diluição

$$\Rightarrow E = 0,558 + 0,05916 \log [0,0941] = 0,497 \text{ V}$$

$$12,5 \text{ mL: } [Ag^+] = \left(\frac{12,5}{25,0} \right) (0,100 \text{ M}) \left(\frac{50,0}{62,5} \right) = 0,0400 \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = 0,475 \text{ V}$$

$$24,0 \text{ mL: } [Ag^+] = \left(\frac{1,0}{25,0} \right) (0,100 \text{ M}) \left(\frac{50,0}{74,0} \right) = 0,00270 \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = 0,406 \text{ V}$$

$$24,9 \text{ mL: } [Ag^+] = \left(\frac{0,10}{25,0} \right) (0,100 \text{ M}) \left(\frac{50,0}{74,9} \right) = 2,67 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = 0,347 \text{ V}$$

Além de 25 mL, todo o $AgBr$ precipitou e existe excesso de Br^- na solução.

$$25,1 \text{ mL: } [Br^-] = \left(\frac{0,1}{75,1} \right) (0,200 \text{ M}) = 2,67 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = K_{ps} / [Br^-] = (5,0 \times 10^{-13}) / (2,67 \times 10^{-4}) = 1,88 \times 10^{-9} \text{ M}$$

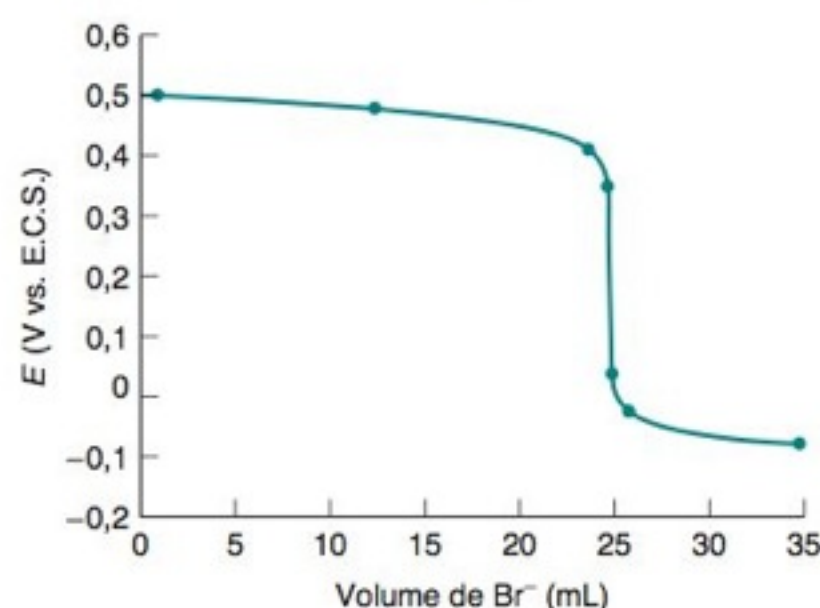
$$\Rightarrow E = +0,042 \text{ V}$$

$$26,0 \text{ mL: } [Br^-] = \left(\frac{1,0}{76,0} \right) (0,200 \text{ M}) = 2,6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 1,9 \times 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow E = -0,017 \text{ V}$$

$$\text{Em } 35,0 \text{ mL: } [Br^-] = \left(\frac{10,0}{85,0} \right) (0,200 \text{ M}) = 0,0235 \text{ M}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 2,12 \times 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow E = -0,073 \text{ V}$$



14-B. O potencial da pilha é dado pela Equação C, na qual K_f é a constante de formação do $Hg(EDTA)^{2-}$ ($= 10^{21,5}$). Para determinar potencial, temos que calcular $[HgY^{2-}]$ e $[Y^{4-}]$ em cada ponto. A concentração de HgY^{2-} é $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ quando $V = 0$ e daí em diante é afetada somente pela diluição, porque $K_f(HgY^{2-}) \gg K_f(MgY^{2-})$. A concentração de Y^{4-} é determinada a partir do equilíbrio Mg -EDTA menos no primeiro ponto. Em $V = 0 \text{ mL}$, o equilíbrio Hg -EDTA determina $[Y^{4-}]$.

$$0 \text{ mL: } \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][EDTA]} = \alpha_{Y^{4-}} K_f \text{ (para } HgY^{2-}) = (0,30)(10^{21,5})$$

$$\frac{1,0 \times 10^{-4} - x}{(x)(x)} = 9,5 \times 10^{20} \Rightarrow x = [EDTA] = 3,2 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [EDTA] = 9,7 \times 10^{-14} \text{ M}$$

Usando a Equação C, escrevemos

$$E = 0,852 - 0,241 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{10^{21,5}}{1,0 \times 10^{-4}}$$

$$- \frac{0,05916}{2} \log (9,7 \times 10^{-14}) = 0,242 \text{ V}$$

Em 10,0 mL: Como $V_e = 25,0 \text{ mL}$, $\frac{10}{25}$ do Mg^{2+} está na forma MgY^{2-} e $\frac{15}{25}$ está na forma Mg^{2+} .

$$[Y^{4-}] = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]} / K_f \text{ (para } MgY^{2-}) = \left(\frac{10}{15} \right) / 6,2 \times 10^8 = 1,08 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50,0}{60,0} \right) (1,0 \times 10^{-4} \text{ M}) = 8,33 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Fator de diluição

$$E = 0,852 - 0,241 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{10^{21,5}}{8,33 \times 10^{-5}}$$

$$- \frac{0,05916}{2} \log (1,08 \times 10^{-9}) = 0,120 \text{ V}$$

$$20,0 \text{ mL: } [Y^{4-}] = \left(\frac{20}{5} \right) / 6,2 \times 10^8 = 6,45 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50,0}{70,0} \right) (1,0 \times 10^{-4} \text{ M}) = 7,14 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = 0,095 \text{ V}$$

$$24,9 \text{ mL: } [Y^{4-}] = \left(\frac{24,9}{0,1}\right) / 6,2 \times 10^8 = 4,02 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50,0}{74,9}\right)(1,0 \times 10^{-4} \text{ M}) = 6,68 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = 0,041 \text{ V}$$

25,0 mL: Este é o ponto de equivalência $[Mg^{2+}] = [EDTA]$.

$$\frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][EDTA]} = \alpha_{Y^{4-}} K_f \text{ (onde } MgY^{2-} \text{)}$$

$$\left(\frac{50,0}{75,0}\right)(0,0100) - x = 1,85 \times 10^8 \quad x = 6,0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}(6,0 \times 10^{-6} \text{ M}) = 1,80 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50,0}{75,0}\right)(1,0 \times 10^{-4} \text{ M}) = 6,67 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = 0,021 \text{ V}$$

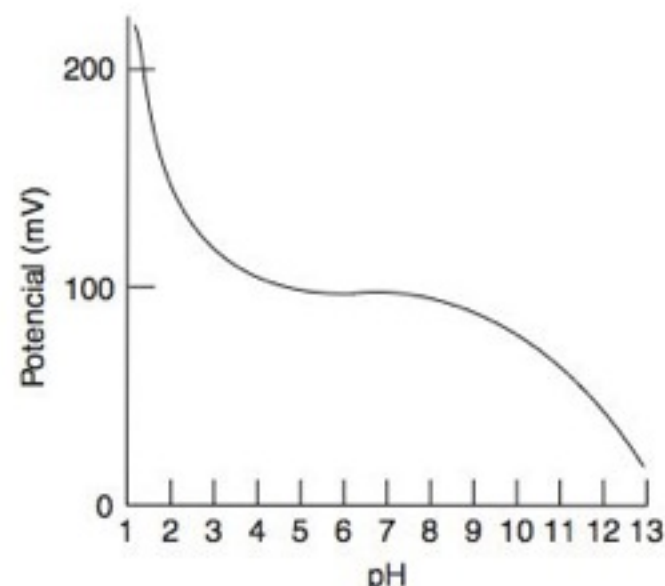
26,0 mL: Agora há excesso de EDTA na solução.

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}[EDTA] = (0,30) \left[\left(\frac{1,0}{76,0}\right)(0,0200 \text{ M})\right] = 7,89 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[HgY^{2-}] = \left(\frac{50,0}{76,0}\right)(1,0 \times 10^{-4} \text{ M}) = 6,58 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = -0,027 \text{ V}$$

14-C. Em pH intermediário, o potencial fica constante em 100 mV. Quando $[OH^-] \times [F^-]/10 = 10^{-6} \text{ M}$ (pH = 8), o eletrodo começa a ser sensível ao OH^- e o potencial irá diminuir (ou seja, o potencial do eletrodo mudará na mesma direção como se fosse adicionado mais F^-). Em pH próximo de 3,17 (= pKa do HF), o F^- reage com o H^+ e a concentração de F^- livre diminui. Em pH = 1,17, $[F^-] \approx 1\%$ de $10^{-5} \text{ M} = 10^{-7} \text{ M}$, e $E \approx 100 + 2(59) = 218 \text{ mV}$. A seguir é mostrado um esboço qualitativo deste comportamento.



14-D. (a) Para solução de Na^+ 1,00 mM em pH 8,00, podemos escrever

$$E = \text{constante} + 0,05916 \log [(Na^+) + 36[H^+]] - 0,038$$

$$= \text{constante} + 0,05916 \log [(1,00 \times 10^{-3}) + (36 \times 10^{-8})]$$

$$\Rightarrow \text{constante} = +0,139 \text{ V}$$

Para solução de Na^+ 5,00 mM em pH 8,00, temos

$$E = +0,139 + 0,05916 \log [(5,00 \times 10^{-3}) + (36 \times 10^{-8})]$$

$$= 0,003 \text{ V}$$

(b) Para solução de Na^+ 1,00 mM em pH 3,87, temos

$$E = +0,139 + 0,05916 \log [(1,00 \times 10^{-3}) + (36 \times 10^{-3,87})]$$

$$= 0,007 \text{ V}$$

14-E. Um gráfico de $E(\text{mV})$ contra $\log[NH_3(\text{M})]$ dá uma reta cuja equação é $E = 563,4 + 59,05 \times \log [NH_3]$. Para $E = 339,3 \text{ mV}$, $[NH_3] = 1,60 \times 10^{-4} \text{ M}$. A amostra analisada contém (100 mL) $(1,60 \times 10^{-4} \text{ M}) = 0,0160 \text{ mmol}$ de nitrogênio. Mas essa amostra representa apenas 2,00% (20,0 mL/1,00 L) da amostra de alimento. Portanto, o alimento contém $0,0160/0,0200 = 0,800 \text{ mmol}$ de nitrogênio = 11,2 mg de N = 3,59% em massa de nitrogênio.

14-F. O gráfico da função a ser feito no eixo y é $V_0 + V_S)10^{E/S}$, onde $S = (\beta RT/nF) \ln 10$. β é 0,985. Considerando $R = 8,3145 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $F = 96485 \text{ C/mol}$, $T = 298,15 \text{ K}$, e $n = -2$ dá $S = -0,029136 \text{ J/C} = -0,029136 \text{ V}$. (Relembre que joule/coulomb = volt.)

V_S (mL)	E (V)	y
0	0,0465	0,6338
1,00	0,0407	1,0425
2,00	0,0344	1,7811
3,00	0,0300	2,6152
4,00	0,0265	3,5717

Os dados são representados graficamente na Figura 14-30, que tem um coeficiente angular de $m = 0,74484$ e uma interseção de $b = 0,43919$, dando uma interseção em x de $-b/m = 0,58965 \text{ mL}$. A concentração da amostra desconhecida original é

$$c_X = \frac{(\text{interseção em } x) c_S}{V_0} = \frac{(-0,58965 \text{ mL})(1,78 \text{ mM})}{25,0 \text{ mL}} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

(Decidimos que o último algarismo significativo na interseção em x foi a casa decimal 0,01, pois os dados originais foram medidos somente até a casa decimal 0,01.)

Capítulo 15

15-A. Reação de titulação: $Sn^{2+} + 2Ce^{4+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Ce^{3+}$ $V_e = 10,0 \text{ mL}$
Cálculos representativos:

$$0,100 \text{ mL: } E_+ = 0,139 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}$$

$$= 0,139 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{9,90}{0,100} = 0,080 \text{ V}$$

$$E = E_+ - E_- = 0,080 - 0,241 = -0,161 \text{ V}$$

$$10,00 \text{ mL: } 2E_+ = 2(0,139) - 0,05916 \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}$$

$$E_+ = 1,47 - 0,05916 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$3E_+ = 1,748 - 0,05916 \log \frac{[Sn^{2+}][Ce^{3+}]}{[Sn^{4+}][Ce^{4+}]}$$

No ponto de equivalência, $[Sn^{4+}] = \frac{1}{2}[Ce^{3+}]$ e $[Sn^{2+}] = \frac{1}{2}[Ce^{4+}]$, o que torna o termo log igual a 0. Portanto $3E_+ = 1,748$ e $E_+ = 0,583 \text{ V}$.
 $E = E_+ - E_- = 0,583 - 0,241 = 0,342 \text{ V}$

$$10,10 \text{ mL: } E_+ = 1,47 - 0,05916 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

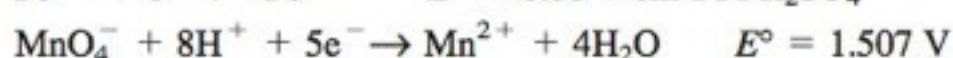
$$= 1,47 - 0,05916 \log \frac{10,0}{0,10} = 1,352 \text{ V}$$

$$E = E_+ - E_- = 1,352 - 0,241 = 1,11 \text{ V}$$

mL	E (V)	mL	E (V)
0,100	-0,161	10,00	0,342
1,00	-0,130	10,10	1,11
5,00	-0,102	12,00	1,19
9,50	-0,064		

15-B. Potenciais-padrão: índigo tetrassulfonato, 0,36 V; $Fe(CN)_6^{3-} | Fe(CN)_6^{4-}$, 0,356 V; $Tl^{3+} | Tl^+$, 0,77 V. O potencial do ponto final estará entre 0,356 e 0,77 V. O índigo tetrassulfonato muda de cor próximo a 0,36 V. Portanto, ele não será um indicador útil para esta titulação.

15-C. Titulação: $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$
 $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $E^\circ = 0,68 \text{ V}$ em 1 M H_2SO_4



O ponto de equivalência é atingido em 15,0 mL. Antes do ponto de equivalência,

$$E = E_+ - E_- = \left(0,68 - 0,05916 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) - 0,241$$

$$1,0 \text{ mL: } [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 14,0/1,0 \Rightarrow E = 0,371 \text{ V}$$

$$7,5 \text{ mL: } [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 7,5/7,5 \Rightarrow E = 0,439 \text{ V}$$

$$14,0 \text{ mL: } [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 1,0/14,0 \Rightarrow E = 0,507 \text{ V}$$

No ponto de equivalência, use a Equação E da Demonstração 15-1:

$$6E_+ = 8,215 - 0,05916 \log \frac{1}{[H^+]^8} \xrightarrow{pH=0} E_+ = 1,369 \text{ V}$$

$$E = E_+ - E_- = 1,369 - 0,241 = 1,128 \text{ V}$$

Após o ponto de equivalência:

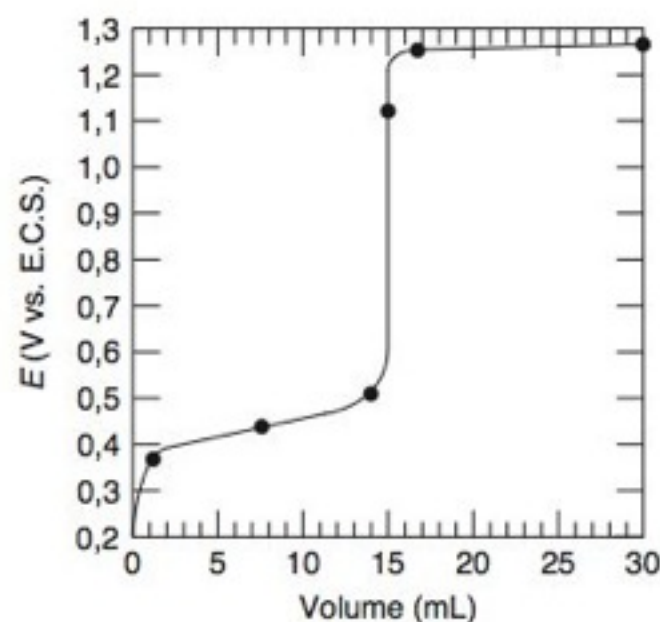
$$E = E_+ - E_- = \left(1,507 - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8} \right) - 0,241$$

$$16,0 \text{ mL: } [Mn^{2+}]/[MnO_4^-] = 15,0/1,0 \text{ e } [H^+] = 1 \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = 1,252 \text{ V}$$

$$30,0 \text{ mL: } [Mn^{2+}]/[MnO_4^-] = 15,0/15,0 \text{ e } [H^+] = 1 \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = 1,266 \text{ V}$$



15-D. O gráfico de Gran de $V \cdot 10^{-E/0,05916}$ contra V é mostrado na Figura 15-4. Os dados de 8,5-12,5 mL parecem estar em uma linha reta. A reta obtida por mínimos quadrados através desses 4 pontos tem um coeficiente angular de $m = -1,5673 \times 10^{-11}$ e uma interseção de $b = 2,1702 \times 10^{-10}$. A interseção em x é $-b/m = 13,85 \text{ mL}$. A quantidade de Ce^{4+} necessária para alcançar o ponto de equivalência é (0,100 mmol/mL) (13,85 mL) = 1,385 mmol, e a concentração da amostra desconhecida de Fe^{2+} é 1,385 mmol/50,0 mL = 0,0277 M.

Volume de titulante, V(mL)	E (volts)	$V \cdot 10^{-E/0,05916}$
6,50	0,635	$1,2003 \times 10^{-10}$
8,50	0,651	$8,4210 \times 10^{-11}$
10,50	0,669	$5,1626 \times 10^{-11}$
11,50	0,680	$3,6851 \times 10^{-11}$
12,50	0,696	$2,1488 \times 10^{-11}$

15-E. Consideramos $x = \text{mg de } FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ e $(54,85 - x) = \text{mg de } FeCl_2 \cdot 6H_2O$.
número de mmol de $Ce^{4+} = \text{mmol } FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O + \text{mmol } FeCl_2 \cdot 6H_2O$

$$(13,39 \text{ mL})(0,01234 \text{ M}) = \frac{x \text{ mg}}{392,13 \text{ mg/mmol}} + \frac{(54,85 - x)}{234,84 \text{ mg/mmol}}$$

$$\Rightarrow x = 40,01 \text{ mg } FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$$

$$\text{Massa de } FeCl_2 \cdot 6H_2O = 14,84 \text{ mg} = 0,06319 \text{ mmol} = 4,48 \text{ mg Cl}$$

$$\% \text{ em massa de Cl} = \frac{4,48 \text{ mg}}{54,85 \text{ mg}} \times 100 = 8,17\%$$

Capítulo 16

16-A. Catodo: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ $E^\circ = 0 \text{ V}$

Anodo (escrito como uma redução):



$$E(\text{catodo}) = 0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$E(\text{anodo}) = 1,229 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2 P_{O_2}^{1/2}}$$

$$E(\text{pilha}) = E(\text{catodo}) - E(\text{anodo})$$

$$= -1,229 - \frac{0,05916}{2} \log P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} = -1,229 \text{ V}$$

$$E = E(\text{pilha}) - I \cdot R - \text{sobretensões}$$

$$= -1,229 - (0,100 \text{ A})(2,00 \Omega) - \underbrace{-0,85 \text{ V} - 0,068 \text{ V}}_{\substack{\text{Sobretensão anódica} \quad \text{Sobretensão anódica}}} = -2,35 \text{ V}$$

A partir da Tabela 16-1

Para eletrodos de Au, as sobretensões são 0,963 e 0,390 V, dando $E = -2,78 \text{ V}$.

16-B. (a) Para eletrolizar uma solução de SbO^+ 0,010 M precisa-se de um potencial de

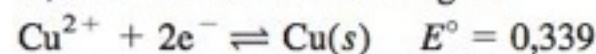
$$E(\text{catodo}) = 0,208 - \frac{0,05916}{3} \log \frac{1}{[SbO^+][H^+]^2}$$

$$= 0,208 - \frac{0,05916}{3} \log \frac{1}{(0,010)(1,0)^2} = 0,169 \text{ V}$$

$$E(\text{catodo contra Ag} | \text{AgCl}) = E(\text{contra E.P.H.}) - E(\text{Ag} | \text{AgCl})$$

$$= 0,169 - 0,197 = -0,028 \text{ V}$$

(b) A concentração de Cu^{2+} que estaria em equilíbrio com $Cu(s)$ em 0,169 V é determinada a seguir:



$$E(\text{catodo}) = 0,339 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$0,169 = 0,339 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} \Rightarrow [Cu^{2+}] = 1,8 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Porcentagem de } Cu^{2+} \text{ não reduzido} = \frac{1,8 \times 10^{-6}}{0,10} \times 100 = 1,8 \times 10^{-3}\%$$

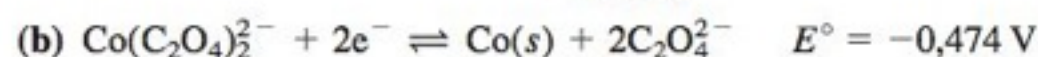
$$\text{Porcentagem de } Cu^{2+} \text{ reduzido} = 99,998\%$$

16-C. (a) $Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$ $E^\circ = -0,282 \text{ V}$

$$E(\text{catodo contra E.P.H.}) = -0,282 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[Co^{2+}]}$$

$$\text{Fazendo em } [Co^{2+}] = 1,0 \times 10^{-6} \text{ M tem-se } E = -0,459 \text{ V e}$$

$$E(\text{catodo contra E.C.S.}) = -0,459 - \frac{0,241}{E(\text{E.C.S.})} = -0,700 \text{ V}$$



$$E(\text{catodo contra E.C.S.})$$

$$= -0,474 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[C_2O_4^{2-}]^2}{[Co(C_2O_4)_2^{2-}]} - 0,241$$

$$\text{Fazendo } [C_2O_4^{2-}] = 0,10 \text{ M e } [Co(C_2O_4)_2^{2-}] = 1,0 \times 10^{-6} \text{ M, tem-se } E = -0,833 \text{ V.}$$

(c) Podemos pensar na redução como $Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$ para a qual $E^\circ = -0,282 \text{ V}$. Mas $[Co^{2+}]$ é uma quantidade diminuta no equilíbrio com solução de EDTA 0,10 M mais solução de $Co(EDTA)^{2-}$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. Na Tabela 11-2, encontramos que a constante de formação para o $Co(EDTA)^{2-}$ é $10^{16,45} = 2,8 \times 10^{16}$.

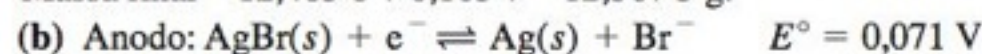
$$K_f = \frac{[Co(EDTA)^{2-}]}{[Co^{2+}][EDTA^{4-}]} = \frac{[Co(EDTA)^{2-}]}{[Co^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}F}$$

em que F é a concentração formal de EDTA (= 0,10 M) e $\alpha_{Y^{4-}} = 3,8 \times 10^{-4}$ em pH 7,00 (Tabela 11-1). Fazendo $[Co(EDTA)^{2-}] = 1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ e resolvendo para $[Co^{2+}]$ tem-se que $[Co^{2+}] = 9,4 \times 10^{-19} \text{ M}$.

$$E = -0,282 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{9,4 \times 10^{-19}} - 0,241 = -1,056 \text{ V}$$

16-D. (a) 75,00 mL de KSCN 0,02380 M = 1,785 mmol de SCN^- , o que dá 1,785 mmol de $AgSCN$, contendo 0,1037 g de SCN.

$$\text{Massa final} = 12,4638 + 0,1037 = 12,5675 \text{ g.}$$



$$E(\text{Anodo}) = 0,071 - 0,05916 \log [Br^-]$$

$$= 0,071 - 0,05916 \log [0,10] = 0,130 \text{ V}$$

$$E(\text{catodo}) = E(\text{E.C.S.}) = 0,241 \text{ V}$$

$$E = E(\text{catodo}) - E(\text{anodo}) = 0,111 \text{ V}$$

(c) Para remover 99,99% de 0,10 M KI deve-se deixar $[I^-] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$. A concentração de Ag^+ no equilíbrio com esta quantidade de I^- é

$[Ag^+] = K_{ps}/[I^-] = (8,3 \times 10^{-17})/(1,0 \times 10^{-5}) = 8,3 \times 10^{-12} M$.
A concentração de Ag^+ no equilíbrio com solução de $Br^- 0,10 M$ é $[Ag^+] = K_{ps}/[I^-] = (5,0 \times 10^{-13})/(0,10) = 5,0 \times 10^{-12} M$. Logo, a solução de $Ag^+ 8,3 \times 10^{-12} M$ começará a precipitar a solução de $Br^- 0,10 M$. A separação não é possível.

16-E. O tempo da titulação coulométrica corrigida é $387 - 6 = 381$ s. $q = It/F = (4,23 \text{ mA})(381 \text{ s})/(96,485 \text{ C/mol}) = 16,7 \mu\text{mol de } e^-$. Como $1 e^-$ é equivalente a um X^- , a concentração de haleto orgânico é $16,7 \mu M$. Se todo o halogênio é Cl , isto corresponde a $592 \mu g$ de Cl/L .

16-F. (a) Use a equação do padrão interno com $X = Pb^{2+}$ e $S = Cd^{2+}$. A partir da mistura-padrão, determinamos o fator de resposta, F :

$$\frac{\text{Sinal}_X}{[X]} = F \left(\frac{\text{Sinal}_S}{[S]} \right)$$

$$\frac{1,58 \mu A}{[41,8 \mu M]} = F \left(\frac{1,64 \mu A}{[32,3 \mu M]} \right) \Rightarrow F = 0,744_5$$

$[Cd^{2+}]$ padrão adicionada a amostra desconhecida

$$= \left(\frac{10,00}{50,00} \right) (3,23 \times 10^{-4} M) = 6,46 \times 10^{-5} M$$

Para a mistura desconhecida, podemos agora dizer que

$$\frac{\text{Sinal}_X}{[X]} = F \left(\frac{\text{Sinal}_S}{[S]} \right)$$

$$\frac{3,00 \mu A}{[Pb^{2+}]} = 0,744_5 \left(\frac{2,00 \mu A}{[64,6 \mu M]} \right) \Rightarrow [Pb^{2+}] = 130,2 \mu M$$

A concentração de Pb^{2+} na amostra desconhecida diluída é $130,2 \mu M$.

Na amostra desconhecida não diluída, a concentração é $\left(\frac{50,00}{130,2 \mu M} \right) = 2,60 \times 10^{-4} M$.

(b) Inicialmente determinamos a incerteza relativa no fator de resposta:

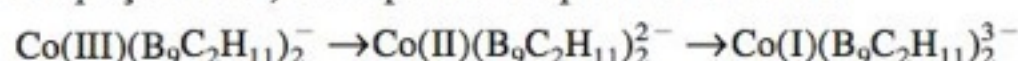
$$F = \frac{(1,58 \pm 0,03)(32,3 \pm 0,1)}{(1,64 \pm 0,03)(41,8 \pm 0,1)} \Rightarrow F = 0,7445 \pm 0,0199 (\pm 2,67\%)$$

Então determinamos a incerteza na $[Pb^{2+}]$:

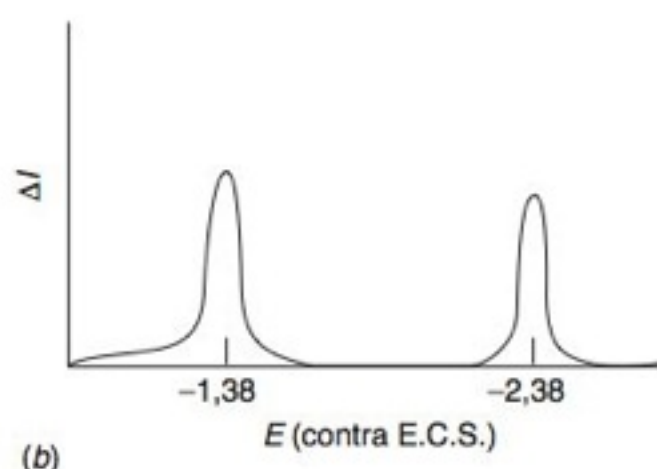
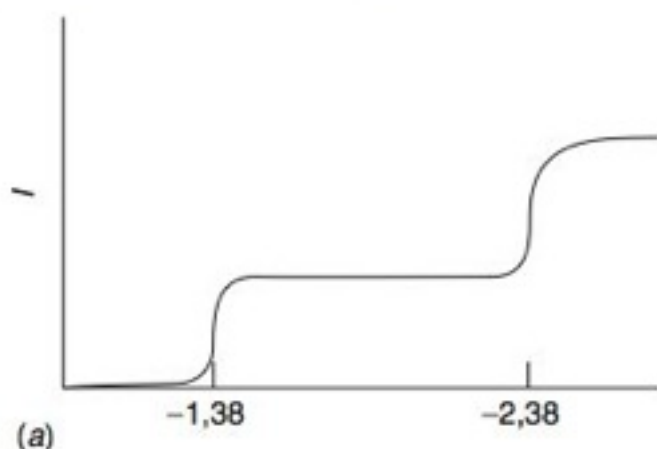
$$[Pb^{2+}] = \frac{(3,00 \pm 0,03) \left(\frac{10,00 \pm 0,05}{50,00 \pm 0,05} \right) (3,23(\pm 0,01) \times 10^{-4})}{(2,00 \pm 0,03)(0,7445 \pm 0,0199)}$$

$$\Rightarrow [Pb^{2+}] = 2,60 (\pm 0,09) \times 10^{-4} M$$

16-G. Vemos duas reduções consecutivas. A partir do valor de $E_{pa} - E_{pc}$, determinamos que existe um elétron envolvido em cada redução (usando a Equação 16-20). Uma possível sequência reacional é



A igualdade das alturas dos picos anódicos e catódicos sugere que as reações são reversíveis. Os polarogramas esperados de corrente por amostragem (a) e de onda quadrada (b) estão esboçados a seguir.



16-H. A carga elétrica necessária para H_2O em $0,8476 g$ de polímero é $\epsilon = (63,16 - 4,23) = 58,93 C$.

$$\frac{58,93 C}{96485 C/mol} = 0,6108 \text{ mmol de } e^- \text{ correspondente a}$$

$$\frac{1}{2}(0,6108) = 0,3054 \text{ mmol de } I_2 = 0,3054 \text{ mmol de } H_2O = 5,502 \text{ mg } H_2O$$

$$\text{Teor de água} = 100 \times \frac{5,502 \text{ mg } H_2O}{847,6 \text{ de polímero}} = 0,6491\% \text{ m/m}$$

Capítulo 17

17-A. (a) $A = -\log P/P_0 = -\log T = -\log(0,45) = 0,347$

(b) A absorvância é proporcional a concentração, de modo que a absorvância duplicará para $0,694$, dando $T = 10^{-A} = 10^{-0,694} = 0,202 \Rightarrow \%T = 20,2\%$.

17-B. (a) $\epsilon = \frac{A}{cb} = \frac{0,624 - 0,029}{(3,96 \times 10^{-4} M)(1,000 \text{ cm})} = 1,50 \times 10^3 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$

(b) $c = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0,375 - 0,029}{(1,50 \times 10^3 M^{-1} \text{ cm}^{-1})(1,000 \text{ cm})} = 2,31 \times 10^{-4} M$

(c) $c = \left(\frac{25,00 \text{ mL}}{2,00 \text{ mL}} \right) \frac{0,733 - 0,029}{(1,50 \times 10^3 M^{-1} \text{ cm}^{-1})(1,000 \text{ cm})} = 5,87 \times 10^{-3} M$
Fator de diluição

17-C. (a) $1,00 \times 10^{-2} g$ de NH_4Cl em $1,00 L = 1,869 \times 10^{-4} M$.

Na solução colorida, a concentração é $\left(\frac{10}{50} \right) (1,869 \times 10^{-4} M) = 3,739 \times 10^{-5} M$. $\epsilon = A/bc = (0,308 - 0,140)/[(1,00)(3,739 \times 10^{-5})] = 4,493 \times 10^3 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

(b) Absorvância da amostra desconhecida

Absorvância da referência

$$= \frac{0,592 - 0,140}{0,308 - 0,140} = \frac{\text{concentração da amostra desconhecida}}{\text{concentração da referência}}$$

\Rightarrow concentração de NH_3 na amostra desconhecida

$$= \left(\frac{0,452}{0,168} \right) (1,869 \times 10^{-4}) = 5,028 \times 10^{-4} M$$

$100,00 \text{ mL}$ de amostra desconhecida = $5,028 \times 10^{-5} \text{ mol de } N$

= $7,043 \times 10^{-4} g$ de N

$$\Rightarrow \% \text{ em massa de } N = (7,043 \times 10^{-4} g)/(4,37 \times 10^{-3} g) = 16,1\%$$

17-D. (a) Miligramas de Cu no frasco $C = (1,00 \text{ mg}) \left(\frac{10}{250} \right) \left(\frac{15}{30} \right) =$

$0,0200 \text{ mg}$. Toda essa quantidade está no álcool isoamílico ($20,00 \text{ mL}$), de modo que a concentração é $(2,00 \times 10^{-5} g)/[(0,0200 L)(63,546 g/mol)] = 1,574 \times 10^{-5} M$.

(b) Absorvância observada

$$= \text{Absorvância devida ao } Cu \text{ na rocha} + \text{absorvância do branco} = \epsilon bc + 0,056$$

$$= (7,90 \times 10^3)(1,00)(1,574 \times 10^{-5}) + 0,056 = 0,180$$

Note que a absorvância observada é igual à absorvância do Cu na rocha mais a absorvância do branco. No laboratório, medimos a absorvância observada e subtraímos a absorvância do branco para encontrar a absorvância devida ao cobre.

$$(c) \frac{Cu \text{ na amostra desconhecida}}{Cu \text{ na amostra conhecida}} = \frac{A \text{ da amostra desconhecida}}{A \text{ da amostra conhecida}}$$

$$\frac{x \text{ mg}}{1,00 \text{ mg}} = \frac{0,874 - 0,056}{0,180 - 0,056} \Rightarrow x = 6,60 \text{ mg de } Cu$$

17-E. A absorvância é corrigida multiplicando-se a absorvância observada por (volume total/volume inicial). Por exemplo, em $36,0 \mu L$, $A(\text{corrigido}) = (0,399)[2,025 + 36]/2,025 = 0,406$. Um gráfico de absorvância corrigida contra volume de $Pb^{2+}(\mu L)$ é semelhante ao que se observa na Figura 17-10, com o ponto final em $46,7 \mu L$. O número de mols de Pb^{2+} nesse volume é $(46,7 \times 10^{-6} L)(7,515 \times 10^{-4} M) = 3,510 \times 10^{-8} \text{ mol}$. A concentração de alaranjado de semixilenol é $(3,510 \times 10^{-8} \text{ mol})/(2,025 \times 10^{-3} L) = 1,73 \times 10^{-5} M$.

Capítulo 18

18-A. (a) $c = A/\epsilon b = 0,463/[(4\,170)(1,00)] = 1,110 \times 10^{-4} \text{ M} = 8,99 \text{ g/L} = 8,99 \text{ de transferrina/mL}$. A concentração de Fe é $2,220 \times 10^{-4} \text{ M} = 0,012\,4 \text{ g/L} = 12,4 \text{ }\mu\text{g/mL}$.

(b) $A_\lambda = \sum \epsilon b c$

Em 470 nm: $0,424 = 4\,170[\text{T}] + 2\,290[\text{D}]$

Em 428 nm: $0,401 = 3\,540[\text{T}] + 2\,730[\text{D}]$

sendo [T] e [D] as concentrações de transferrina e desferrioxamina, respectivamente. Resolvendo para [T] e [D] tem-se $[\text{T}] = 7,30 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $[\text{D}] = 5,22 \times 10^{-5} \text{ M}$. A fração de ferro na transferrina (que se liga a dois íons férricos) é $2[\text{T}]/(2[\text{T}] + [\text{D}]) = 73,7\%$. A fração de desferrioxamina é 26,3%. A planilha com a solução é semelhante a esta:

	A	B	C	D	E	F	G
1	Mistura de transferrina/desferrioxamina						
2							
3	Comprimento de onda	Coeficiente da matriz		Absorbância da amostra desconhecida		Concentrações na mistura	
4							
5	428	3540	2730	0,401		7,2992E-05	← [TRF]
6	470	4170	2290	0,424		5,2238E-05	← [DFO]
7		K		A		C	

Planilha eletrônica para o Exercício 18-A.

18-B.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Mistura de corantes						
2					Absorbância da mistura	Absorbância calculada	
3	Comprimento de onda (nm)	Absortividade molar					
4		Tartrazina	Amarelo sunset	Ponceau 4R	Am	Acalc	(Acalc-Am)^2
5	350	6,229E+03	2,019E+03	4,172E+03	0,557	0,536	0,0004
6	375	1,324E+04	4,474E+03	2,313E+03	0,853	0,837	0,0002
7	400	2,144E+04	7,403E+03	3,310E+03	1,332	1,343	0,0001
8	425	2,514E+04	8,551E+03	4,534E+03	1,603	1,600	0,0000
9	450	2,200E+04	1,275E+04	6,575E+03	1,792	1,801	0,0001
10	475	1,055E+04	1,940E+04	1,229E+04	2,006	1,999	0,0000
11	500	1,403E+03	1,869E+04	1,673E+04	1,821	1,834	0,0002
12	525	0,000E+00	7,641E+03	1,528E+04	1,155	1,130	0,0006
13	550	0,000E+00	3,959E+02	9,522E+03	0,445	0,474	0,0008
14	575	0,000E+00	0,000E+00	1,814E+03	0,084	0,086	0,0000
15		Concentrações previstas pelo método dos mínimos quadrados				Soma =	0,0026
16							
17	Tartrazina	3,71E-05					
18	Amarelo sunset	5,27E-05					
19	Ponceau 4R	4,76E-05					

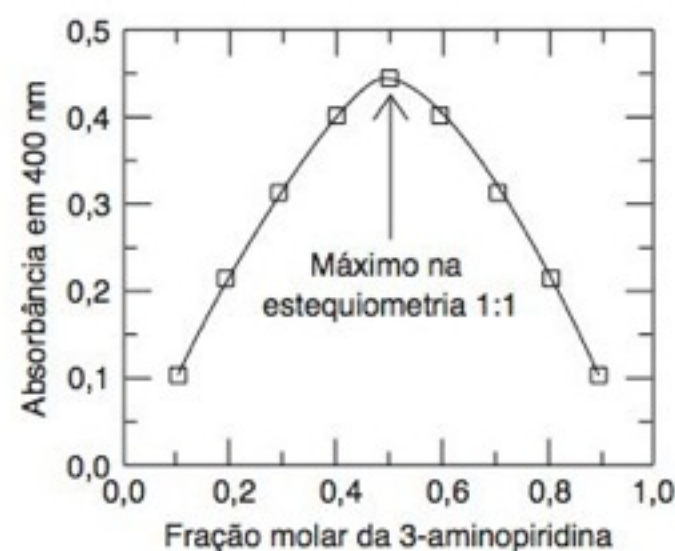
Planilha eletrônica para o Exercício 18-B.

18-C. O diagrama de Scatchard apropriado é um gráfico de $\Delta A/[X]$ contra ΔA (Equação 18-16).

Experimento	ΔA	$\Delta A/[X]$
1	0,090	20 360
2	0,181	19 890
3	0,271	16 940
4	0,361	14 620
5	0,450	12 610
6	0,539	9 764
7	0,627	7 646
8	0,713	5 021
9	0,793	2 948
10	0,853	1 453
11	0,904	93,6

Os pontos de 2-11 estão razoavelmente localizados em uma reta cuja inclinação é $-2,72 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, dando $K = 2,72 \times 10^4$.

18-D.



Capítulo 19

19-A. (a) Para $\lambda = 10,00 \mu\text{m}$ e $\Delta\lambda = 0,01 \mu\text{m}$, $\lambda/\Delta\lambda = 10,00/0,01 = 10^3$. A resolução é 10^4 , de modo que essas linhas estarão resolvidas.

$$(b) \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{(1\,000\text{ cm}^{-1})(10^{-4}\text{ cm}/\mu\text{m})} = 10\,\mu\text{m}$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{10^4} = 10^{-3}\,\mu\text{m}$$

$\Rightarrow 10,001\,\mu\text{m}$ podia ser resolvida a partir de $10,000\,\mu\text{m}$

$$\left. \begin{array}{l} 10,000\,\mu\text{m} = 1000,0\text{ cm}^{-1} \\ 10,001\,\mu\text{m} = 999,9\text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{Diferença} = 0,1\text{ cm}^{-1}$$

(c) $5,0\text{ cm} \times 2\,500\text{ linhas/cm} = 12\,500\text{ linhas}$

Resolução = $1 \cdot 12\,500 = 12\,500$ para $n = 1$

$$= 10 \cdot 12\,500 = 125\,000 \text{ para } n = 10$$

$$(d) \frac{\Delta\phi}{\Delta\lambda} = \frac{n}{d \cos \phi} = \frac{2}{\left(\frac{1\text{ mm}}{250}\right) \cos 30^\circ}$$

$$= 577 \frac{\text{radianos}}{\text{mm}} = 0,577 \frac{\text{radianos}}{\mu\text{m}}$$

$$\text{Conversão de radianos para graus} = \frac{\text{radianos}}{\pi} \times 180$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta\phi}{\Delta\lambda} = 33,1 \text{ graus}/\mu\text{m}$$

Os dois comprimentos de onda são $1.000\text{ cm}^{-1} = 10,00\,\mu\text{m}$ e $1\,001\text{ cm}^{-1} = 9,99\,\mu\text{m} \Rightarrow \Delta\lambda = 0,01\,\mu\text{m}$.

$$\Delta\phi = 0,577 \frac{\text{radianos}}{\mu\text{m}} \times 0,01\,\mu\text{m}$$

$$= 6 \times 10^{-3} \text{ radiano} = 0,3^\circ$$

19-B. Transmitância verdadeira = $10^{-1,000} = 0,100$. Com 1,0% de luz perdida, a transmitância aparente é

$$\text{Transmitância aparente} = \frac{P + S}{P_0 + S} = \frac{0,100 + 0,010}{1 + 0,010} = 0,109$$

A absorbância aparente é $-\log T = -\log 0,109 = 0,963$.

Concentração aparente = 96,3% da concentração verdadeira \Rightarrow erro = -3,7%

$$(a) \Delta\tilde{\nu} = 1/2\delta = 1/(2 \cdot 1,266\,0 \times 10^{-4}\text{ cm})$$

$$= 3\,949\text{ cm}^{-1}$$

(b) Cada intervalo é de $1,266\,0 \times 10^{-4}\text{ cm}$. 4.096 intervalos = $(4.096)(1,266\,0 \times 10^{-4}\text{ cm}) = 0,518\,6\text{ cm}$. Esta é uma faixa de $\pm \Delta$, de modo que $\Delta = 0,259\,3\text{ cm}$.

$$(c) \text{Resolução} \approx 1/\Delta = 1/(0,259\,3\text{ cm}) = 3,86\text{ cm}^{-1}$$

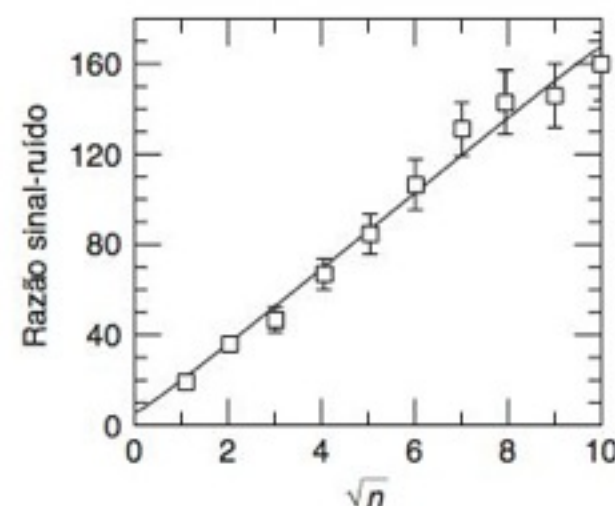
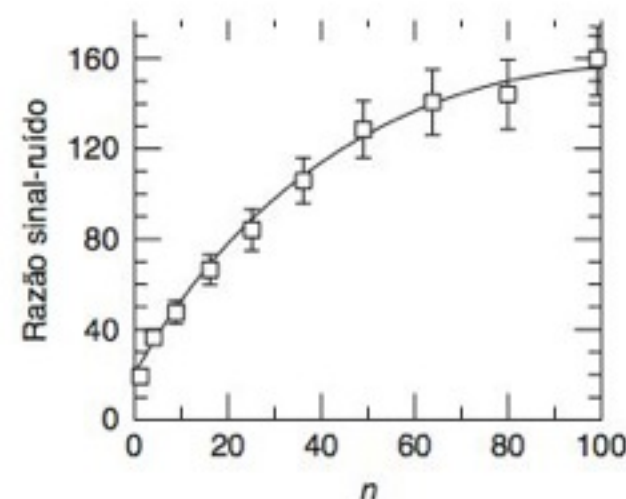
(d) Velocidade do espelho = $0,693\text{ cm/s}$

$$\text{Intervalo} = \frac{1,266\,0 \times 10^{-4}\text{ cm}}{0,693\text{ cm/s}} = 183\,\mu\text{s}$$

(e) $(4\,096\text{ pontos})(183\,\mu\text{s/ponto}) = 0,748\text{ s}$

(f) O divisor de feixes é de germânio sobre KBr. O KBr absorve a luz abaixo de 400 cm^{-1} , cuja transformação do background mostra claramente.

19-D. Os gráficos mostram que a razão sinal/ruído é proporcional a \sqrt{n} . O intervalo de confiança é $\pm ts/\sqrt{n}$, onde s é o desvio-padrão, n é o número de experimentos e t é o t de Student da Tabela 4-2 para a confiança de 95% e $n - 1$ graus de liberdade. Para a primeira linha da tabela, $n = 8$, $s = 1,9$ e $t = 2,365$ para 7 graus de liberdade. Intervalo de confiança de 95% = $\pm (2,365)(1,9)/\sqrt{8} = \pm 1,6$. Para as linhas restantes, intervalo de confiança de 95% = 3,9, 5,1, 5,9, 9,0, 11,2, 14,0, 24,0, 23,9 e 27,2.



Capítulo 20

20-A. Um gráfico de intensidade contra concentração de padrão adicionado intercepta o eixo x em $-0,164 \pm 0,005\,\mu\text{g/mL}$. Como a amostra foi diluída por um fator de 10, a concentração da amostra original é $1,64 \pm 0,05\,\mu\text{g/mL}$.

	A	B	C	D
1	Mínimos Quadrados da Adição-Padrão a Volume Constante			
2	x = Li adicionado	y		
3	(g/mL)	Sinal		
4	0,000	309		
5	0,081	452		
6	0,162	600		
7	0,243	765		
8	0,324	906		
9	PROJ.LIN(B4:B8,A4:A8,VERDADEIRO,VERDADEIRO)			
10		saída PROJ.LIN		
11	m	1860,5	305,0	b
12	s _m	26,3	5,2	s _b
13	R ²	0,9994	6,7	s _y
14	intercessão-x = -b/m =	-0,164		
15	n =	5	= CONT.NÚM (A4:A8)	
16	y médio =	606,400	= MÉDIA (B4:B8)	
17	(x _i - x médio) ² =	0,06561	= DESVQ(A4:A8)	
18	Desv-Pad. da			
19	intersessão-x =	0,0049		
20	B19=(C13/ABS(B11))*RAIZ ((1/B15) + B16^2/(B11^2*B17))			

20-B. A concentração de Mn na mistura desconhecida é $(13,5\,\mu\text{g/mL})(1,00/6,00) = 2,25\,\mu\text{g/mL}$.

Mistura-padrão:

$$\frac{A_x}{[X]} = F \left(\frac{A_s}{[S]} \right)$$

$$\frac{1,05}{[2,50\,\mu\text{g/mL}]} = F \left(\frac{1,00}{[2,00\,\mu\text{g/mL}]} \right) \Rightarrow F = 0,840$$

Mistura desconhecida:

$$\frac{A_X}{[X]} = F \left(\frac{A_S}{[S]} \right)$$

$$\frac{0,185}{[\text{Fe}]} = 0,840 \left(\frac{0,128}{[2,25 \mu\text{g/mL}]} \right) \Rightarrow [\text{Fe}] = 3,87 \mu\text{g/mL}$$

A concentração original de Fe tem que ser de

$$\frac{6,00}{5,00} (3,87 \mu\text{g/mL}) = 4,65 \mu\text{g/mL} = 8,33 \times 10^{-5} \text{ M}$$

20-C. (a) A razão do sinal para o nível de ruído pico a pico é medida como sendo 17 na figura. A concentração de Fe necessária para dar uma razão sinal/ruído de 2 é $(\frac{2}{17}) (0,0485 \mu\text{g/mL}) = 0,0057 \mu\text{g/mL} (= 5,7 \text{ ppb})$.

(b) Desvio-padrão de 7 padrões = $0,22_{48} \text{ ng/L} = s/m$

Limite de detecção = $3s/m = 0,67 \text{ ng/L}$

Limite de quantificação = $10s/m = 2,2 \text{ ng/L}$

20-D. (a) O resultado maior no experimento 2 em relação ao do experimento 1 é provavelmente o efeito da diluição das espécies interferentes, de modo que elas não interferem tanto no experimento 2 quanto no experimento 1. A diluição abaixa a concentração da espécie que podia reagir com o Li ou produz fumaça que espalha a luz. No experimento 3, a interferência está presente na mesma extensão que no experimento 2, mas o procedimento de adição de padrões corrige a interferência. O ponto global da adição de padrões é medir o efeito da matriz complexa que interfere na resposta de quantidades conhecidas de analito.

(b) Os experimentos de 4-6 usam uma chama mais quente do que os experimentos de 1-3. A temperatura maior parece eliminar a maioria da interferência observada em temperatura menor. A diluição tem um efeito muito pequeno sobre os resultados.

(c) Como aparece a partir dos experimentos 1-3 que a adição de padrões dá para um resultado verdadeiro, nós imaginamos que os experimentos de 3 e 6, e possivelmente o 5, estão dentro do erro experimental um do outro. Eu provavelmente informaria o valor "verdadeiro" como a média dos experimentos 3 e 6 (81,4 pm). Também poderia ser razoável tomar uma média dos experimentos 3, 5 e 6 (80,8 pm).

Capítulo 21

21-A. (a) Poder de resolução = $\frac{m}{m_{1/2}} = \frac{53}{0,60} \approx 88$

Nós devemos ser capazes de distinguir dois picos que diferem por 1 Da apenas em uma massa de 88 Da. Nós provavelmente não poderemos distinguir dois picos em 100 e 101 Da.

21-B. C_2H_5^+ :	$2 \times 12,000\ 00$
	$+ 5 \times 1,007\ 825$
massa do $-e^-$	$- 1 \times 0,000\ 55$
	<hr/>
	29,038 58
HCO^+ :	$1 \times 12,000\ 00$
	$+ 1 \times 1,007\ 825$
	$+ 1 \times 15,994\ 91$
massa do $-e^-$	$- 1 \times 0,000\ 55$
	<hr/>
	29,002 18

Nós necessitamos distinguir uma diferença de massa de $29,038\ 58 - 29,002\ 18 = 0,036\ 40$. O poder de resolução exigido é $m/\Delta m = 29,0 / (0,036\ 40) = 7,97 \times 10^2 \approx 800$.

21-C. Abundância do $^{35}\text{Cl} = a = 0,757\ 8$

Abundância $^{37}\text{Cl} = b = 0,242\ 2$

Abundância relativa de $\text{C}_6\text{H}_4^{35}\text{Cl}_2 = a^2 = 0,574\ 2_6$

Abundância relativa de $\text{C}_6\text{H}_4^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl} = 2ab = 0,367\ 0_8$

Abundância relativa de $\text{C}_6\text{H}_4^{37}\text{Cl}_2 = b^2 = 0,058\ 66_1$

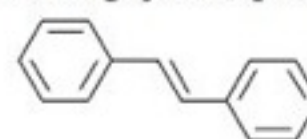
Abundâncias relativas $^{35}\text{Cl}_2 : ^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl}_2 = 1 : 0,639\ 2 : 0,102\ 2$

A Figura 21-7 mostra o diagrama de barras.

21-D. (a) $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$

$$R + DB = c - h/2 + n/2 + 1 = 14 - 12/2 + 0/2 + 1 = 9$$

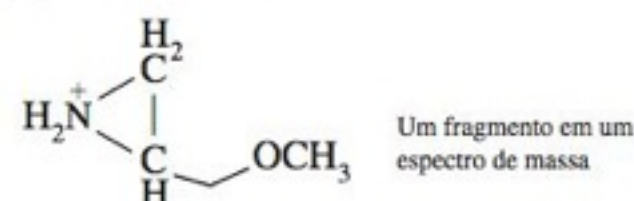
Uma molécula com 2 anéis + 7 ligações duplas é o *trans*-estilbeno:



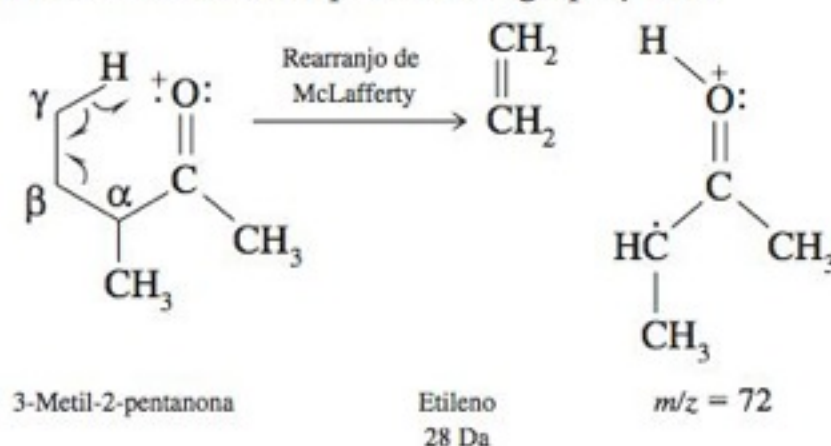
(b) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}^+$

$$R + DB = c - h/2 + n/2 + 1 = 4 - 10/2 + 1/2 + 1 = \frac{1}{2} \text{ Huh?}$$

Nós consideramos uma fração porque a espécie é um íon em que pelo menos um átomo não faz seu número habitual de ligações. Na estrutura a seguir, N faz 4 ligações em vez de 3:



21-E. (a) A principal diferença entre os dois espectros é o aparecimento de um pico significativo com $m/z = 72$ em A que não é visto em B. Essa massa par representa a perda de uma molécula neutra com uma massa de 28 Da a partir do íon molecular. O rearranjo de McLafferty pode separar o C_2H_4 a partir da 3-metil-2-pentanona, mas não a partir da 3,3-dimetil-2-butanona, em que falta um grupo $\gamma\text{-CH}$.



O espectro A tem que ser proveniente da 3-metil-2-pentanona e o espectro B é proveniente da 3,3-dimetil-2-butanona.

(b) Intensidade esperada de $M + 1$ em relação ao M^{++} para o $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$:

$$\text{Intensidade} = \frac{6 \times 1,08\%}{^{13}\text{C}} + \frac{12 \times 0,012\%}{^2\text{H}} + \frac{1 \times 0,038\%}{^{17}\text{O}} = 6,7\% \text{ de } M^{++}$$

21-F. (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}: M^{++} = 94$

Anéis + ligações duplas = $c - h/2 + n/2 + 1 = 6 - 6/2 + 0/2 + 1 = 4$

Intensidade esperada de $M + 1$ a partir da Tabela 21-2:

$$\frac{1,08(6)}{\text{Carbono}} + \frac{0,012(6)}{\text{Hidrogênio}} + \frac{0,038(1)}{\text{Oxigênio}} = 6,59\%$$

Intensidade observada de $M + 1 = 68/999 = 6,8\%$

Intensidade esperada de $M + 2 = 0,005\ 8(6)(5) + 0,205(1) = 0,38\%$

Intensidade observada de $M + 2 = 0,3\%$

(b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}: M^{++} = 156$

Os dois cumes quase iguais em $m/z = 156$ e $m/z = 158$ sinalizam fortemente a saída de bromo.

Anéis + ligações duplas = $c - h/2 + n/2 + 1 = 6 - 6/2 + 0/2 + 1 = 4$

h inclui H + Br

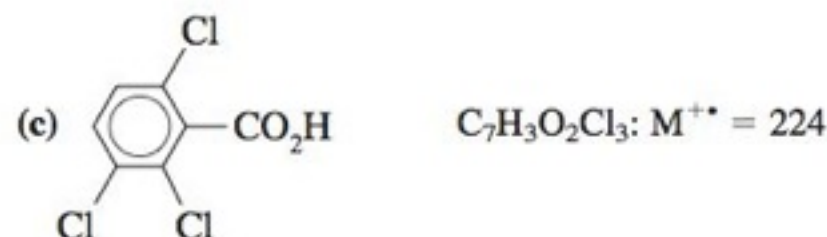
$$\text{Intensidade esperada de } M + 1 = \frac{1,08(6)}{\text{Carbono}} + \frac{0,012(5)}{\text{Hidrogênio}} = 6,54\%$$

Intensidade esperada de $M + 1 = 46/566 = 8,1\%$

$$\text{Intensidade esperada de } M + 2 = \frac{0,005\ 8(6)(5)}{\text{Carbono}} + \frac{97,3(1)}{\text{Bromo}} = 97,5\%$$

Intensidade observada de $M + 2 = 520/566 = 91,9\%$

O pico $M + 3$ é o par isotópico do pico $M + 2$ ($\text{C}_6\text{H}_5^{81}\text{Br}$). O $M + 3$ contém ^{81}Br mais ^{13}C ou ^2H . Portanto, a intensidade esperada de $M + 3$ (relativa a $\text{C}_6\text{H}_5^{81}\text{Br}$ em $M + 2$) é $1,08(6) + 0,012(5) = 6,54\%$ da intensidade prevista do $\text{C}_6\text{H}_5^{81}\text{Br}$ em $M + 2 = (0,065\ 4)(97,3) = 6,4\%$ de M^{++} . A intensidade observada de $M + 3$ é $35/566 = 6,2\%$.



A partir da Figura 21-7, o padrão $M : M+2 : M+4$ parece semelhante a uma molécula contendo 3 átomos de cloro. A estrutura correta é mostrada aqui, mas não há nenhuma maneira que você pudesse atribuir a composição a um isômero a partir dos dados que foram fornecidos.

Anéis + ligações duplas = $c - h/2 + n/2 + 1 = 7 - 6/2 + 0/2 + 1 = 5$
 Intensidade esperada de $M + 1$ a partir da Tabela 21-2:

$$1,08(7) + 0,012(3) + 0,038(2) = 7,67\%$$

Carbono Hidrogênio Oxigênio

Intensidade observada de $M + 1 = 63/791 = 8,0\%$

Intensidade esperada de $M + 2 = 0,005\ 8(7)(6) + 0,205(2) + 32,0(3) = 96,7\%$

Intensidade observada $M + 2 = 754/791 = 95,4\%$

O pico $M + 3$ é o par isotópico do $C_7H_3O_2^{35}Cl_2^{37}Cl$ em $M + 2$. $M + 3$ contém um ^{37}Cl mais ^{13}C ou ^{17}O ou ^{18}O . A intensidade esperada de $M + 3$ (relativa a $C_7H_3O_2^{35}Cl_2^{37}Cl$ em $M + 2$) = $1,08(7) + 0,012(3) + 0,038(2) = 7,67\%$ da intensidade prevista do $C_7H_3O_2^{35}Cl_2^{37}Cl$ em $M + 2$. A intensidade prevista de $C_7H_3O_2^{35}Cl_2^{37}Cl$ é $32,0(3) = 96,0\%$ de M^{++} . A intensidade esperada de $M + 3 = 7,67\%$ de $96,0\% = 7,4\%$ de M^{++} .
 Intensidade observada = $60/791 = 7,6\%$.

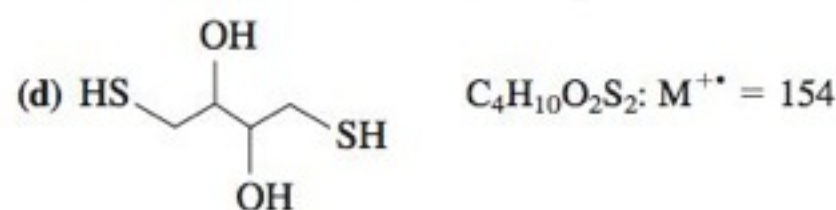
$M + 4$ é composto principalmente de $C_7H_3O_2^{35}Cl^{37}Cl_2$ mais uma pequena quantidade de $C_7H_3^{16}O^{18}O^{35}Cl_2^{37}Cl$. Outras fórmulas, tais como $^{12}C_6^{13}CH_2^{16}O^{17}O^{35}Cl_2^{37}Cl$, também somam ao $M + 4$, mas elas são menos prováveis de ocorrer, pois têm 2 isótopos menos abundantes (^{13}C e ^{17}O). A intensidade esperada de $M + 4$ a partir de $C_7H_3O_2^{35}Cl^{37}Cl_2$ é $5,11(3)(2) = 30,7\%$ de M^{++} . A contribuição de $C_7H_3^{16}O^{18}O^{35}Cl_2^{37}Cl$ é baseada na intensidade prevista de $C_7H_3O_2^{35}Cl^{37}Cl$ em $M + 2$. A intensidade prevista de $C_7H_3O_2^{35}Cl^{37}Cl$ é $32,0(3) = 96,0\%$ de M^{++} . A intensidade prevista de $C_7H_3^{16}O^{18}O^{35}Cl_2^{37}Cl$ em $M + 4$ é $0,205(2) = 0,410\%$ de $96,0\% = 0,4\%$. A intensidade total esperada de $M + 4$ é $30,7\% + 0,4\% = 31,1\%$ de M^{++} .
 Intensidade observada = $264/791 = 33,4\%$.

A intensidade esperada de $M + 5$ a partir de $^{12}C_6^{13}CH_3O_2^{35}Cl^{37}Cl_2$ e $^{12}C_7H_2^{18}O^{35}Cl^{37}Cl_2$ e $C_7H_3^{16}O^{17}O^{35}Cl^{37}Cl_2$ é baseada na intensidade prevista de $C_7H_3O_2^{35}Cl^{37}Cl_2$ em $M + 4$. $M + 5$ deve ter $1,08(7) + 0,012(3) + 0,038(2) = 7,7\%$ de $C_7H_3O_2^{35}Cl^{37}Cl_2$ em $M + 4 = 7,7\%$ de $30,7\% = 2,4\%$.

Intensidade observada = $19/791 = 2,4\%$

Intensidade esperada de $M + 6$ a partir de $C_7H_3O_2^{37}Cl_3$ é $0,544(3)(2)(1) = 3,26\%$ de M^{++} . Haverá também uma pequena contribuição de $C_7H_3^{16}O^{18}O^{35}Cl^{37}Cl_2$, que será $0,205(2) = 0,410\%$ da intensidade prevista de $C_7H_3^{16}O^{18}O^{35}Cl^{37}Cl_2 = 0,410\%$ de $30,7\%$ de $M^{++} = 0,13\%$ de M^{++} . A intensidade total esperada em $M + 6$ é portanto $+ 0,13 = 3,4\%$ of M^{++} .

Intensidade observada = $29/791 = 3,7\%$



O enxofre dá um pico $M + 2$ significativo (4,52% de M por enxofre). O $M + 2$ observado é $12/122 = 9,8\%$, que pode representar 2 átomos de enxofre. A espécie $C_4H_{10}O_2S_2$ tem 2 átomos de enxofre e tem uma massa molar de 154. A estrutura conhecida é mostrada aqui, mas você não podia deduzir a estrutura a partir da composição.

Anéis + ligações duplas = $c - h/2 + n/2 + 1$
 $= 4 - 10/2 + 0/2 + 1 = 0$

Intensidade esperada de $M + 1$:

$$1,08(4) + 0,012(10) + 0,038(2) + 0,801(2) = 6,12\%$$

Carbono Hidrogênio Oxigênio Enxofre

Intensidade observada de $M + 1 = 9/122 = 7,4\%$

Intensidade esperada de $M + 2 = 0,005\ 8(4)(3) + 0,205(2) + 4,52(2) = 9,52\%$

Intensidade observada de $M + 2 = 12/122 = 9,8\%$

21-G.

Análise do espectro de massas de *electrospray* da lisozima

m/z observada	Carga = $n =$			Massa molecular
	$m/z = m_n$	$m_{n+1} - 1,008$	$m_n - m_{n+1}$	
1 789,1	1 589,39	198,7	$7,99 \approx 8$	14 304,7
1 590,4	1 430,49	158,9	$9,00 \approx 9$	14 304,5
1 431,5	1 300,49	130,0	$10,00 \approx 10$	14 304,9
1 301,5	1 192,09	108,4	$11,00 \approx 11$	14 305,4
1 193,1	—	—	12	14 305,1
				Média = 14 304,9 ($\pm 0,3$)

21-H. (a) Para encontrar o fator de resposta, inserimos os valores provenientes da primeira linha da tabela na equação:

$$\frac{\text{Área do sinal do analito}}{\text{Área do sinal do padrão}} = F \left(\frac{\text{concentração do analito}}{\text{concentração do padrão}} \right)$$

$$\frac{11\ 438}{2\ 992} = F \left(\frac{13,60 \times 10^2}{3,70 \times 10^2} \right) = F = 1,04_0$$

Para os outros dois conjuntos de dados, determinamos que $F = 1,02_0$ e $1,06_4$, dando um valor médio de $F = 1,04_1$.

(b) A concentração do padrão interno na mistura de cafeína- D_3 mais cola é

$$(1,11\ \text{g/L}) \times \frac{0,050\ 0\ \text{mL}}{1,050\ \text{mL}} = 52,8_6\ \text{mg/L}$$

A concentração de cafeína na solução que foi cromatografada é

$$\frac{\text{Área do sinal do analito}}{\text{Área do sinal do padrão}} = F \left(\frac{\text{concentração do analito}}{\text{concentração do padrão}} \right)$$

$$\frac{1\ 733}{1\ 144} = 1,04_1 \left(\frac{[\text{cafeína}]}{52,8_6\ \text{mg/L}} \right) \Rightarrow [\text{cafeína}] = 76,9\ \text{mg/L}$$

A bebida desconhecida tinha sido diluída de 1,000 para 1,050 mL quando o padrão foi adicionado. Logo, a concentração de cafeína na bebida original era $\left(\frac{1,050\ 0\ \text{mL}}{1,00\ \text{mL}} \right) (76,9\ \text{mg/L}) = 80,8\ \text{mg/L}$.

Capítulo 22

22-A. (a) $k_1 = \frac{t_{r1} - t_m}{t_m}$

$$\Rightarrow t_m = \frac{t_{r1}}{k_1 + 1} = \frac{10,0\ \text{min}}{5,00} = 2,00\ \text{min}$$

$$t_{r2} = t_m(k_2 + 1) = 2,00\ \text{min}(5,00 + 1) = 12,0\ \text{min}$$

$$\sigma_1 = \frac{t_{r1}}{\sqrt{N}} = \frac{10,0\ \text{min}}{\sqrt{1\ 000}} = 0,316\ \text{min}$$

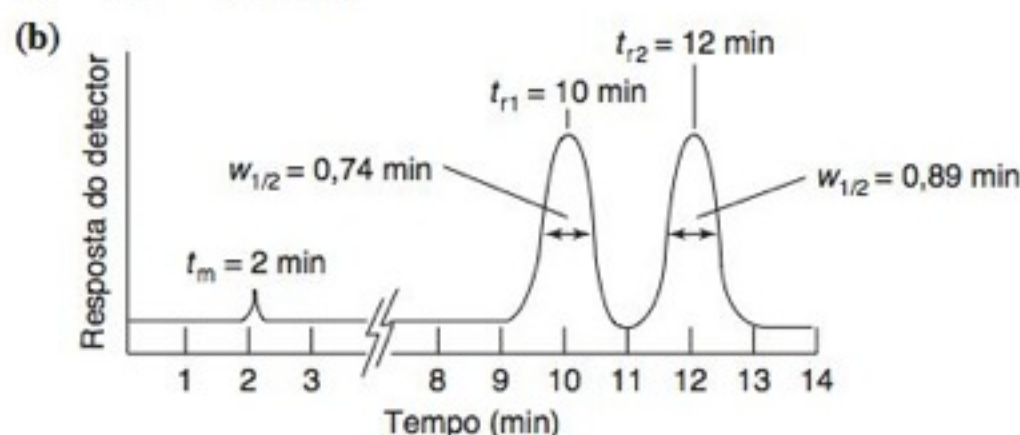
$$\Rightarrow w_{1/2} (\text{pico 1}) = 2,35\sigma_1 = 0,74\ \text{min}$$

$$w_1 = 4\sigma_1 = 1,26\ \text{min}$$

$$\sigma_2 = \frac{t_{r2}}{\sqrt{N}} = \frac{12,0\ \text{min}}{\sqrt{1\ 000}} = 0,379\ \text{min}$$

$$\Rightarrow w_{1/2} (\text{pico 2}) = 2,35\sigma_2 = 0,89\ \text{min}$$

$$w_2 = 4\sigma_2 = 1,52\ \text{min}$$



(c) Resolução = $\frac{\Delta t_r}{w_{méd}} = \frac{2\ \text{min}}{(1,26\ \text{min} + 1,52\ \text{min})/2} = 1,44$

22-B. (a) Fração remanescente = $q = \frac{V_1}{V_1 + KV_2}$

$$0,01 = \frac{10}{10 + 4,0V_2} \Rightarrow V_2 = 248 \text{ mL}$$

(b) $q^3 = 0,01 = \left(\frac{10}{10 + 4,0V_2}\right)^3 \Rightarrow V_2 = 9,1 \text{ mL}$

e volume total = 27,3 mL.

22-C. (a) As distâncias relativas medidas na Figura 22-7 são:

$$t_m = 10,4$$

$$t'_r = 39,8 - \text{para o octano}$$

$$t'_r = 76,0 - \text{para o nonano}$$

$$k = t'_r/t_m = 3,8_3 \text{ para o octano e } 7,3_1 \text{ para o nonano}$$

(b) Considere que t_e = tempo na fase estacionária t_m = tempo na fase móvel e t = como o tempo total na coluna. Sabemos que $k = t_e/t_m$. Mas,

$$t = t_e + t_m = t_e + \frac{t_e}{k} = t_e \left(1 + \frac{1}{k}\right) = t_e \left(\frac{k+1}{k}\right)$$

$$\text{Portanto, } t_e/t = \frac{k}{k+1} = 3,8_3/4,8_3 = 0,79_3$$

(c) $\alpha = t'_r(\text{nonano})/t'_r(\text{octano}) = 76,0/39,8 = 1,9_1$

(d) $K = kV_m/V_e = 3,8_3(V_m/2V_m) = 7,6_6$

22-D. (a) Para o acetato de etila, medimos $t_r = 11,3 \text{ mm}$ e $w = 1,5 \text{ mm}$. (Você terá números diferentes dependendo do tamanho da figura no seu livro.) Portanto, $N = 16t_r^2/w^2 = 910$ pratos. Para o tolueno, os valores são $t_r = 36,2 \text{ mm}$, $w = 4,2 \text{ mm}$, e $N = 1\,200$ pratos.

(b) Esperamos $w_{1/2} = (2,35/4)w$. O valor medido de $w_{1/2}$ está em boa concordância com o valor calculado.

22-E. A coluna está sobrecarregada, causando uma subida gradual e uma queda abrupta do pico. Quando a quantidade da amostra diminui, a sobrecarga diminui e o pico torna-se mais simétrico.

22-F. (a) Sabemos que $\alpha = 1,068$ e $k_1 = 5,16$. Para resolução, precisamos determinar o fator de separação $\gamma = t_2/t_1$, onde t é o tempo de retenção. A relação entre fator de capacidade e tempo de retenção é $k_1 = (t_1 - t_m)/t_m = t_1/t_m - 1 \Rightarrow t_1 = t_m(k_1 + 1) = t_m(6,16)$. Também, $k_2 = \alpha k_1 = (1,068)(5,16) = 5,51_1$. Portanto $t_2 = t_m(k_2 + 1) = t_m(6,51_1)$.

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{t_m(6,51_1)}{t_m(6,16)} = 1,057_0$$

(b) Resolução = $\frac{\sqrt{N}}{4}(\gamma - 1)$

$$1,00 = \frac{\sqrt{N}}{4}(1,057_0 - 1) \Rightarrow N = 4,92 \times 10^3 \text{ pratos}$$

$$\text{Comprimento necessário} = (4,92 \times 10^3 \text{ pratos})(0,520 \text{ mm/prato}) = 2,56 \text{ m}$$

(c) A partir de (a), $t_{r1} = t_m(6,16) = (2,00 \text{ min})(6,16) = 12,32 \text{ min}$

$$t_{r2} = t_m(6,51_1) = (2,00 \text{ min})(6,51_1) = 13,02 \text{ min}$$

$$w_{1/2} = \sqrt{\frac{5,55}{N}} t_r = \sqrt{\frac{5,55}{4,92 \times 10^3}} (12,32 \text{ min}) = 0,41 \text{ min para o componente 1}$$

$$w_{1/2} = \sqrt{\frac{5,55}{4,92 \times 10^3}} (13,02 \text{ min}) = 0,44 \text{ min para o componente 2}$$

(d) $k = KV_e/V_m$

$$5,16 = K(0,30) \Rightarrow K = 17,2$$

Capítulo 23

23-A. (a) $S = [\text{butanol}] = \frac{234 \text{ mg}/(74,12 \text{ g/mol})}{10,0 \text{ mL}} = 0,315_7 \text{ M}$

$$X = [\text{hexanol}] = \frac{312 \text{ mg}/(102,17 \text{ g/mol})}{10,0 \text{ mL}} = 0,305_4 \text{ M}$$

$$\frac{A_X}{[X]} = F \left(\frac{A_S}{[S]} \right) \Rightarrow \frac{1,45}{[0,305_4 \text{ M}]} = F \left(\frac{1,00}{[0,315_7 \text{ M}]} \right) \Rightarrow F = 1,49_9$$

(b) Estimarei as áreas medindo a altura e $w_{1/2}$ em milímetros.

Sua resposta será diferente da minha se o tamanho da figura no seu livro for diferente daquela existente no meu manuscrito. Todavia, as áreas relativas dos picos serão as mesmas.

Butanol: Altura = 41,3 mm; $w_{1/2} = 2,2 \text{ mm}$;

$$\text{Área} = 1,064 \times \text{altura do pico} \times w_{1/2} = 96,7 \text{ mm}^2$$

Hexanol: Altura = 21,9 mm; $w_{1/2} = 6,9 \text{ mm}$;

$$\text{Área} = 161 \text{ mm}^2$$

(c) O volume de solução não está estabelecido, mas a concentração é diretamente proporcional à massa. Podemos substituir as massas por concentrações na equação do padrão interno:

$$\frac{A_X}{[X]} = F \left(\frac{A_S}{[S]} \right) \Rightarrow \frac{161 \text{ mm}^2}{\text{mg de hexanol}/(102,17 \text{ mg/mmol})}$$

$$= 1,49_9 \left(\frac{96,7 \text{ mm}^2}{112 \text{ mg}/(74,12 \text{ mg/mmol})} \right)$$

$$\Rightarrow \text{hexanol} = 171 \text{ mg}$$

(d) A maior incerteza está na largura do pico razoavelmente fino do butanol. A incerteza na largura é ~5–10%.

23-B. $S = [\text{pentanol}]$; $X = [\text{hexanol}]$. Substituímos as concentrações pelo número de milimols, porque o volume é desconhecido e as concentrações são proporcionais ao número de milimols.

Para a mistura-padrão, podemos escrever

$$\frac{A_X}{[X]} = F \left(\frac{A_S}{[S]} \right) \Rightarrow \frac{1\,570}{[1,53]} = F \left(\frac{922}{[1,06]} \right) \Rightarrow F = 1,18_0$$

Para a mistura desconhecida,

$$\frac{816}{[X]} = 1,18_0 \left(\frac{843}{[0,57]} \right) \Rightarrow [X] = 0,47 \text{ mmol}$$

23-C. (a) Entre o nonano (C_9H_{20}) e o decano ($C_{10}H_{22}$).

(b) Os tempos de retenção ajustados são 13,83 (C_{10}) e 15,42 min (C_{11})

$$1\,050 = 100 \left[10 + (11 - 10) \frac{\log t'_r(\text{desconhecida}) - \log 13,83}{\log 15,42 - \log 13,83} \right]$$

$$\Rightarrow t'_r(\text{desconhecida}) = 14,60 \text{ min} \Rightarrow t_r(\text{desconhecida}) = 16,40 \text{ min}$$

23-D. (a) Um diagrama de $\log t'_r$ contra (número de átomos de carbono) deve ser uma linha razoavelmente reta para os compostos de séries homólogas.

Pico	t'_r	$\log t'_r$
$n = 7$	2,9	0,46
$n = 8$	5,4	0,73
$n = 14$	85,8	1,93
Desconhecida	41,4	1,62

A partir de um gráfico de $\log t'_r$ contra n , aparece $n = 12$ para a amostra desconhecida.

(b) $k = t'_r/t_m = 41,4/1,1 = 38$

23-E. (a) O número de pratos é proporcional ao comprimento da coluna. Se tudo é igual exceto o comprimento, podemos dizer a partir da Equação 22-30 que

$$\frac{1,5}{1,0} = \frac{R_2}{R_1} = \frac{\sqrt{N_2}}{\sqrt{N_1}} \Rightarrow N_2 = 2,25 N_1$$

A coluna tem que ser 2,25 vezes mais comprida para alcançar a resolução desejada e o tempo de eluição será 2,25 vezes maior.

(b) Se tudo é igual exceto γ , podemos dizer a partir da Equação 22-30 que

$$\frac{1,5}{1,0} = \frac{R_2}{R_1} = \frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_1 - 1} = \frac{\gamma_2 - 1}{1,013 - 1} \Rightarrow \gamma_2 = 1,020$$

Alcoóis são polares, de modo que podíamos provavelmente aumentar a retenção relativa escolhendo uma fase estacionária mais polar. (Difenil)_{0,05}(dimetil)_{0,95} polisiloxano é listado como não polar. Podíamos tentar uma fase de polaridade intermediária tal como a (difenil)_{0,35}(dimetil)_{0,65} polisiloxano. A fase mais polar provavelmente reterá álcoois mais fortemente e aumentará o tempo de retenção. Não temos nenhuma maneira para prever quanto o tempo de retenção aumentará.

Capítulo 24

24-A. $\frac{\text{Área}_A}{[A]} = F \left(\frac{\text{Área}_B}{[B]} \right) \Rightarrow \frac{10,86}{[A]} = F \left(\frac{4,37}{[1,03]} \right) \Rightarrow F = 2,79_9$

A concentração do padrão interno (B) misturado com a amostra desconhecida (A) é 12,49 mg/25,00 mL = 0,499 6 mg/mL.

$\frac{5,97}{[A]} = 2,79_9 \left(\frac{6,38}{[0,499\ 6]} \right) \Rightarrow [A] = 0,167_0 \text{ mg/mL}$

[A] na amostra desconhecida original = $\frac{25,00}{10,00} (0,167_0 \text{ mg/mL}) = 0,418 \text{ mg/mL}$

24-B. (a) Equação 22-17: $k = \frac{t_r - t_m}{t_m} \Rightarrow \frac{t_1 - 1,00}{1,00} = 1,35 \Rightarrow t_1 = 2,35 \text{ min}$

Equação 22-15: $\alpha = \frac{t_{r2}}{t_{r1}} = 1,453 = \frac{t_2 - 1,00}{t_1 - 1,00} \Rightarrow t_2 = 7,12 \text{ min}$

Equação 22-23: Resolução = $\frac{\Delta t_r}{w_{\text{méd}}}$

$\Rightarrow 7,7 = \frac{7,12 - 2,35}{w_{\text{méd}}} \Rightarrow w_{\text{méd}} = 0,62 \text{ min}$

(b) Da Equação 22-28b sabemos que $w_{1/2}$ é proporcional a t_r se N for constante. Portanto, $\frac{w_{1/2}(\text{pico 1})}{w_{1/2}(\text{pico 2})} = \frac{t_1}{t_2} = \frac{2,35}{7,12} = 0,330$. Sabemos que

$w_{\text{méd}}$, a largura média da base, é 0,62 min. Para cada pico, $w = 4\sigma$ e $w_{1/2} = 2,35\sigma$, de forma que $w = 1,70w_{1/2}$.

$w_{\text{méd}} = 0,62 = \frac{1}{2}(w_1 + w_2)$

$= \frac{1}{2}[1,70w_{1/2}(\text{pico 1}) + 1,70w_{1/2}(\text{pico 2})]$

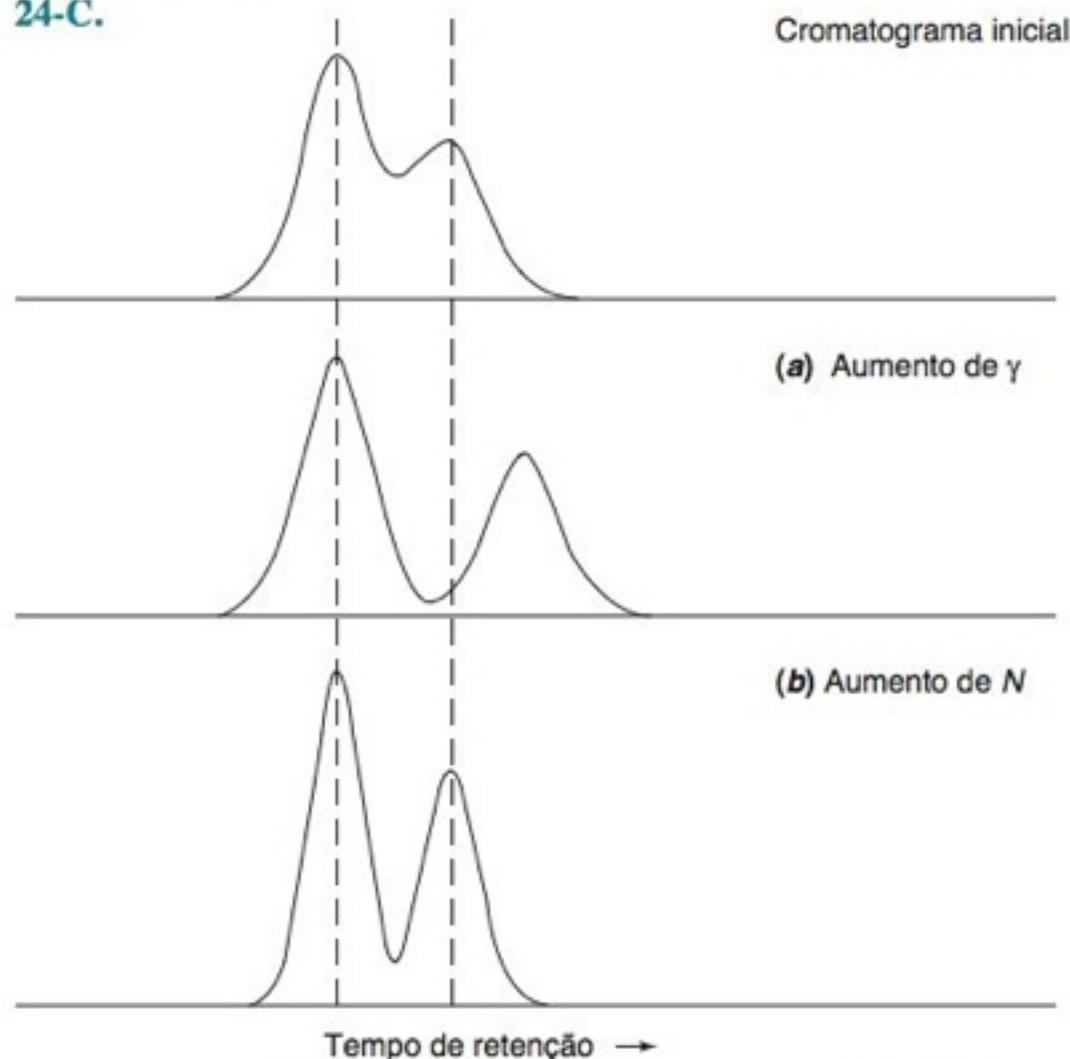
Substituindo $w_{1/2}(\text{pico 1}) = 0,330w_{1/2}(\text{pico 2})$ na equação anterior, tem-se $w_{1/2}(\text{pico 2}) = 0,54_8 \text{ min}$. Então, $w_{1/2}(\text{pico 1}) = 0,330w_{1/2}(\text{pico 2}) = 0,18_1 \text{ min}$.

(c) Como as áreas são iguais, podemos dizer que

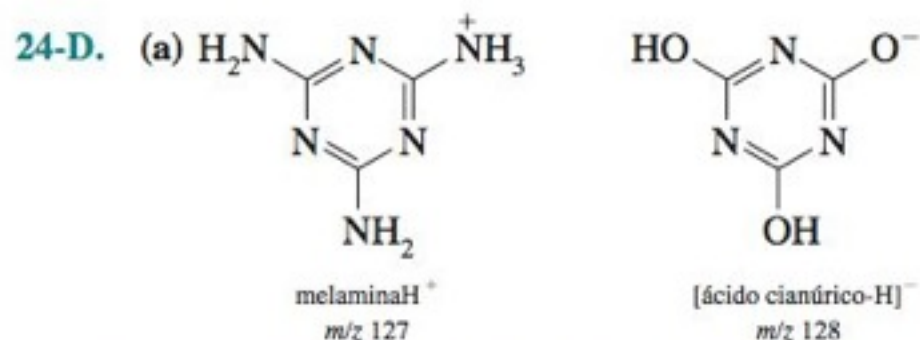
$\text{Altura}_R \times w_R = \text{altura}_S \times w_S$

$\Rightarrow \frac{\text{Altura}_R}{\text{Altura}_S} = \frac{w_S}{w_R} = \frac{0,54_8}{0,18_1} = 3,0$

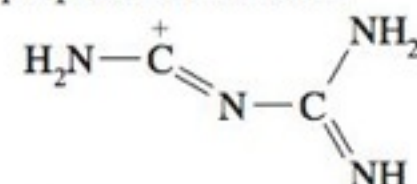
24-C.



[Adaptado de L. R. Snyder, J. J. Kirkland e J. L. Glajch, *Practical HPLC Method Development* (New York: Wiley, 1997).]



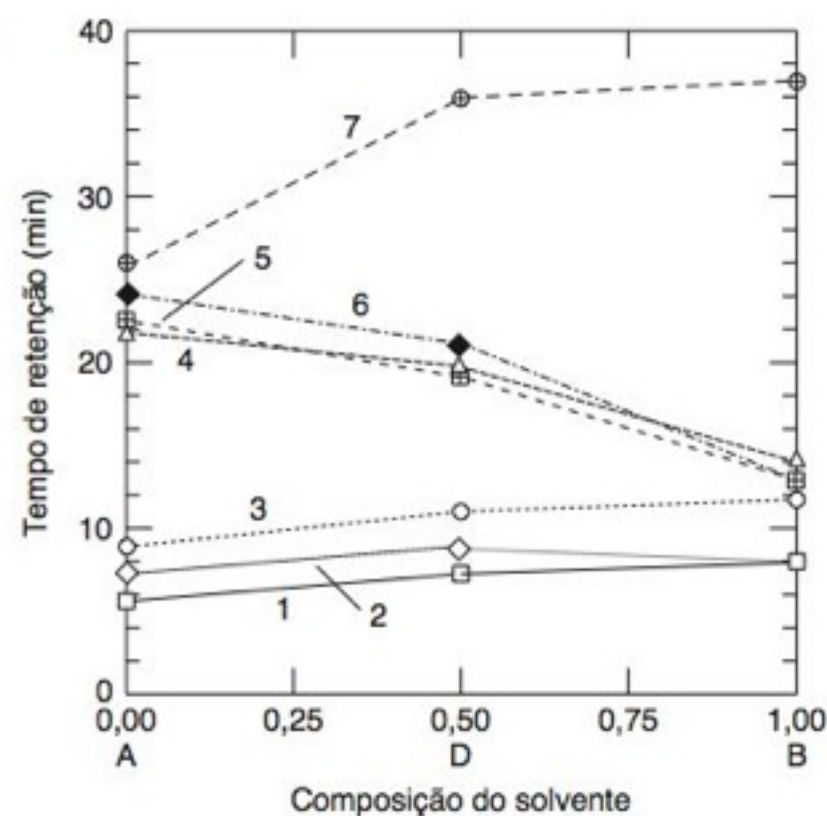
Quando a melamina H⁺ se decompõe formando a espécie m/z 85, ela perde uma massa de 42 Da, que é provavelmente CN₂H₂. O cátion restante é o C₂N₄H₅⁺, que pode ter a estrutura



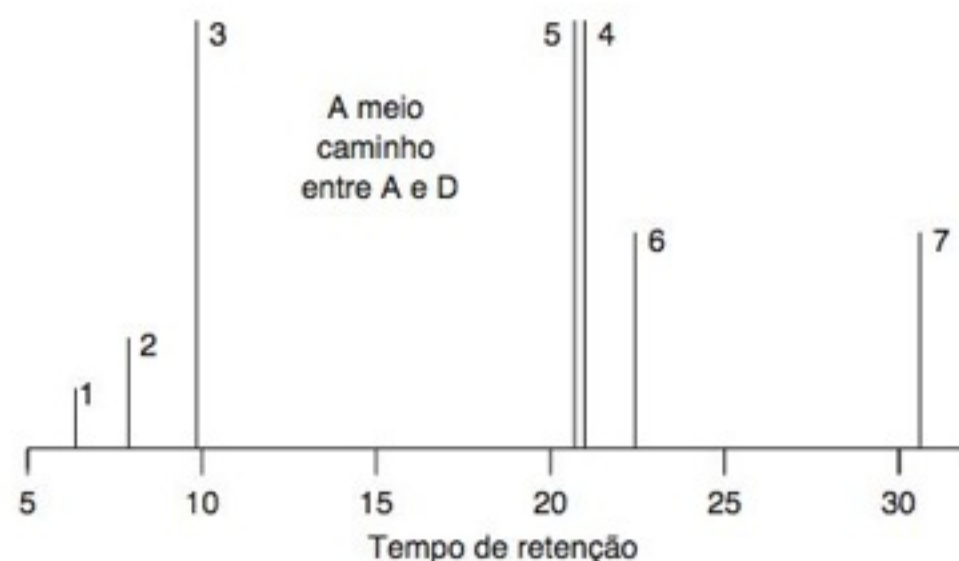
O [ácido cianúrico-H]⁻ se decompõe formando a espécie m/z 42, que provavelmente é o cianato, N≡C—O⁻.

(b) No monitoramento seletivo de reações para a melamina, o espectrômetro de massa isola m/z 127⁺ do leite e este íon sofre então dissociação ativada por colisão formando m/z 85⁺. Não existem muitas outras espécies moleculares no leite que forneçam esses dois íons. Para o ácido cianúrico, o espectrômetro isola m/z 128⁻, e esse íon se dissocia formando m/z 42⁻. Novamente, não existem muitas outras espécies no leite que forneçam esses dois íons.

24-E. (a)



Composição do solvente	Picos						
	1	2	3	4	5	6	7
0,0	5,6	7,2	8,7	21,6	23,3	24,0	25,5
0,5	7,1	8,5	10,8	19,5	19,0	20,9	35,7
1,0	8,0	8,0	11,5	13,8	12,8	12,8	37,0
Posições previstas (por interpolação linear)							
0,25	6,35	7,85	9,75	21,05	20,65	22,45	30,60
0,75	7,55	8,25	11,15	16,65	15,90	16,85	36,35





- (b) A: acetonitrila 30%/tampão 70%
 B: metanol 40%/tampão 60%
 D: acetonitrila 15%/metanol 20%/tampão 65%
 Entre A e D: acetonitrila 22,5%/metanol 10%/tampão 67,5%
 Entre D e B: acetonitrila 7,5%/metanol 30%/tampão 62,5%

Capítulo 25

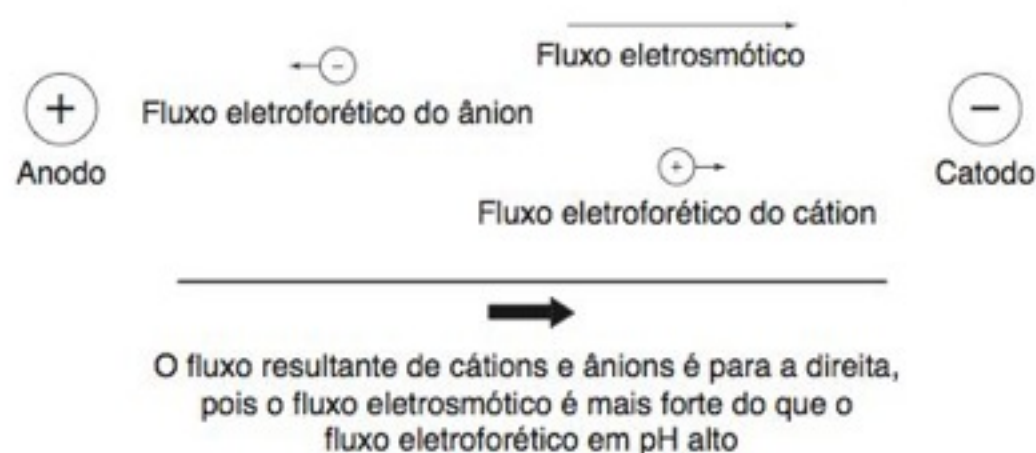
- 25-A.** 13,03 mL de solução de NaOH 0,022 74 M = 0,296 3 mmol de OH⁻, que deve ser igual à carga total de cátion (= 2[VO²⁺] + 2[H₂SO₄]) na alíquota de 5,00 mL. Portanto, 50,00 mL contém 2,963 mmol de cátion. O teor de VO²⁺ é (50,0 mL)(0,024 3 M) = 1,215 mmol = 2,43 mmol de carga. O H₂SO₄ tem que ser, portanto, 1,215 mmol de VOSO₄ = 0,198 g VOSO₄ em 0,244 7 g de amostra = 80,9% m/m
 0,266₅ mmol de H₂SO₄ = 0,026 1 g H₂SO₄ em 0,244 7 g de amostra = 10,7% m/m
 H₂O (por diferença) = 8,4% m/m

- 25-B.** (a) Como a faixa de fracionamento do Sephadex G-50 está entre 1 500-30 000, a hemoglobina não deve ser retida e deve ser eluída em um volume de 36,4 mL.

- (b) O volume de eluição do ²²NaCl é V_m. Inserindo V_m = 36,4 mL na equação de eluição, obtemos

$$K_{\text{méd}} = \frac{V_r - V_o}{V_m - V_o} \Rightarrow 0,65 = \frac{V_r - 36,4}{109,8 - 36,4} \Rightarrow V_r = 84,1 \text{ mL}$$

- 25-C.** (a) Fim da injeção Fim da detecção



- (b) O I⁻ possui uma mobilidade maior do que a do Cl⁻. Portanto, o I⁻ desliza contra a corrente mais rápido do que o Cl⁻ (pois a eletroforese é contrária à eletrosmose) e é eluído depois do Cl⁻. A mobilidade do Br⁻ é maior do que a do I⁻ na Tabela 14-1. Logo, o Br⁻ terá um tempo de migração maior do que o I⁻.

- (c) O I⁻ sem hidratação é um íon maior do que o Cl⁻, também sem hidratação, de forma que a densidade de carga no I⁻ é menor do que a densidade de carga no Cl⁻. Dessa forma, o I⁻ deve ter um raio de hidratação menor do que o Cl⁻. Isto significa que o I⁻ possui menor atrito e uma maior mobilidade do que o Cl⁻.

Capítulo 26

- 26-A.** 1 mol de grupos etoxila produz 1 mol de AgI. 29,03 mg de AgI = 0,123 6₅ mmol. A quantidade de composto analisado é 25,42 mg/(417 g/mol) = 0,060 9₆ mmol. Existem $\frac{0,123 \text{ 6}_5 \text{ mmol de grupos etoxila}}{0,060 \text{ 9}_6 \text{ mmol de composto}} = 2,03 (= 2)$ grupos etoxila/molécula

- 26-B.** Há um mol de SO₄²⁻ em cada mol de cada reagente e do produto. Dado que x = g de K₂SO₄ e y = g de (NH₄)₂SO₄.

$$x + y = 0,649 \text{ g} \quad (1)$$

$$\frac{x}{174,27} + \frac{y}{132,14} = \frac{0,977}{233,39} \quad (2)$$

Número de mols de K₂SO₄ Número de mols de (NH₄)₂SO₄ Número de mols de BaSO₄

Fazendo a substituição de y = 0,649 - x na Equação 2, tem-se x = 0,397 g = 61,1% da amostra.

- 26-C.** A massa atômica e a massa fórmula são: Ba(137,327), Cl(35,453), K(39,098), H₂O(18,015), KCl(74,551), BaCl₂ · 2H₂O(244,26), H₂O perdida = 1,783 9 - 1,562 3 = 0,221 6 g = 1,230 1 × 10⁻² mol de H₂O. Para cada dois mols de H₂O perdidos, um mol de BaCl₂ · 2H₂O deve estar presente. 1,230 1 × 10⁻² mol H₂O implica que 6,150 4 × 10⁻³ mol de BaCl₂ · 2H₂O deve estar presente. Esta quantidade de BaCl₂ · 2H₂O se iguala a 1,502 4 g. Os teores de Ba e Cl do BaCl₂ · 2H₂O são

$$\text{Ba} = \left(\frac{137,33}{244,26} \right) (1,502 \text{ 4 g}) = 0,844 \text{ 69 g}$$

$$\text{Cl} = \left(\frac{2(35,453)}{244,26} \right) (1,502 \text{ 4 g}) = 0,436 \text{ 13 g}$$

Como a amostra total pesa 1,783 9 g e contém 1,502 4 g de BaCl₂ · 2H₂O, a amostra deve conter 1,783 9 - 1,502 4 = 0,281 5 g de KCl, que contém

$$\text{K} = \left(\frac{39,098}{74,551} \right) (0,281 \text{ 5 g}) = 0,147 \text{ 63 g}$$

$$\text{Cl} = \left(\frac{35,453}{74,551} \right) (0,281 \text{ 5 g}) = 0,133 \text{ 87 g}$$

Porcentagem em peso de cada elemento:

$$\text{Ba} = \frac{0,844 \text{ 69}}{1,783 \text{ 9}} = 47,35\%$$

$$\text{K} = \frac{0,147 \text{ 63}}{1,783 \text{ 9}} = 8,28\%$$

$$\text{Cl} = \frac{0,436 \text{ 13} + 0,133 \text{ 87}}{1,783 \text{ 9}} = 31,95\%$$

- 26-D.** Dado x = massa de Al(BF₄)₃ e y = massa de Mg(NO₃)₂. Podemos dizer que x + y = 0,282 8g. Sabemos também que

Número de mols de tetrafluoroborato de nitron = 3(número de mols de

$$\text{Al(BF}_4)_3) = \frac{3x}{287,39}$$

Número de mols de nitrato de nitron = 2(número de mols de

$$\text{Mg(NO}_3)_2) = \frac{2y}{148,31}$$

Equacionando a massa do produto com a massa de tetrafluoroborato de nitron mais a massa de nitrato de nitron, podemos escrever

$$1,322 = \left(\frac{3x}{287,39} \right) (400,18) + \left(\frac{2y}{148,31} \right) (375,39)$$

Massa de produto Massa de tetrafluoroborato de nitron Massa de nitrato de nitron

A substituição de x = 0,282 8 - y na equação anterior nos permite encontrar y = 0,158 9 g de Mg(NO₃)₂ = 1,072 mmol de Mg = 0,026 05 g de Mg = 9,210% da amostra sólida original.

- 26-E.** Reação: SCN⁻ + Cu⁺ → CuSCN(s)

Em V_e, número de mols de Cu⁺ = número de mols de SCN⁻ ⇒ V_e = 100,0 mL.

Antes de V_e, existe SCN⁻ em excesso na solução. Calculamos a molaridade do SCN⁻ e então determinamos [Cu⁺] a partir da relação [Cu⁺] = K_{ps}/[SCN⁻]. Por exemplo, quando 0,10 mL de Cu⁺ foram adicionados.

$$[\text{SCN}^-] = \left(\frac{100,0 - 0,10}{100,0} \right) (0,080 \text{ 0 M}) \left(\frac{50,0}{50,1} \right) = 7,98 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^+] = 4,8 \times 10^{-15} / 7,98 \times 10^{-2} = 6,0 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$\text{pCu}^+ = 13,22$$

$$\text{Em } V_e, [\text{Cu}^+][\text{SCN}^-] = x^2 = K_{ps}$$

$$\Rightarrow x = [\text{Cu}^+] = 6,9 \times 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pCu}^+ = 7,16$$

Depois de V_e , existe excesso de $[\text{Cu}^+]$. Por exemplo, quando

$$V = 101,0 \text{ mL}, [\text{Cu}^+] = (0,0400 \text{ M}) \left(\frac{101,0 - 100,0}{151,0} \right) = 2,6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pCu}^+ = 3,58$$

mL	pCu	mL	pCu	mL	pCu
0,10	13,22	75,0	12,22	100,0	7,16
10,0	13,10	95,0	11,46	100,1	4,57
25,0	12,92	99,0	10,75	101,0	3,58
50,0	12,62	99,9	9,75	110,0	2,60

26-F. (a) São necessários 12,6 mL de Ag^+ para precipitar I^- .

$(27,7 - 12,6) = 15,1$ mL são necessários para precipitar SCN^- .

$$\begin{aligned} [\text{SCN}^-] &= \frac{\text{número de mols de } \text{Ag}^+ \text{ necessários para reagir com } \text{SCN}^-}{\text{volume original de } \text{SCN}^-} \\ &= \frac{[27,7(\pm 0,3) - 12,6(\pm 0,4)][0,0683(\pm 0,0001)]}{50,00(\pm 0,05)} \\ &= \frac{[15,1(\pm 0,5)][0,0683(\pm 0,0001)]}{50,00(\pm 0,05)} \\ &= \frac{[15,1(\pm 3,31\%)][0,0683(\pm 0,146\%)]}{50,00(\pm 0,100\%)} \\ &= 0,0206(\pm 0,0007) \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{(b) } [\text{SCN}^-](\pm 4,0\%) = \frac{[27,7(\pm 0,3) - 12,6(\pm ?)][0,0683(\pm 0,0001)]}{50,00(\pm 0,05)}$$

Dado que o erro em 15,1 mL seja $y\%$:

$$(4,0\%)^2 = (y\%)^2 + (0,146\%)^2 + (0,100\%)^2$$

$$\Rightarrow y = 4,00\% = 0,603 \text{ mL}$$

$$27,7(\pm 0,3) - 12,6(\pm ?) = 15,1(\pm 0,603)$$

$$\Rightarrow 0,3^2 + ?^2 = 0,603^2 \Rightarrow ? = 0,5 \text{ mL}$$

Capítulo 27

27-A. (a) Número de bolas de gude vermelhas esperado = $np_{\text{vermelho}} = (1000)(0,12) = 120$.

$$\text{Número esperado de amarelas} = nq_{\text{amarelo}} = (1000)(0,88) = 880.$$

$$\text{(b) Absoluto: } \sigma_{\text{vermelho}} = \sigma_{\text{amarelo}} = \sqrt{npq}$$

$$= \sqrt{(1000)(0,12)(0,88)} = 10,28$$

$$\text{Relativo: } \sigma_{\text{vermelho}}/n_{\text{vermelho}} = 10,28/120 = 8,56\%$$

$$\sigma_{\text{amarelo}}/n_{\text{amarelo}} = 10,28/880 = 1,17\%$$

(c) Para 4000 bolas de gude, $n_{\text{vermelho}} = 480$ e $n_{\text{amarelo}} = 3520$.

$$\sigma_{\text{vermelho}} = \sigma_{\text{amarelo}} = \sqrt{npq} = \sqrt{(4000)(0,12)(0,88)} = 20,55$$

$$\sigma_{\text{vermelho}}/n_{\text{vermelho}} = 4,28\% \quad \sigma_{\text{amarelo}}/n_{\text{amarelo}} = 0,58\%$$

$$\text{(d) } 2, \sqrt{n}$$

$$\text{(e) } \frac{\sigma_{\text{vermelho}}}{n_{\text{vermelho}}} = 0,02 = \frac{\sqrt{n(0,12)(0,88)}}{(0,12)n}$$

$$\Rightarrow n = 1,83 \times 10^4$$

27-B. (a) $mR^2 = K_s \Rightarrow m(10)^2 = 36 \Rightarrow m = 0,36 \text{ g}$

(b) Uma incerteza de ± 20 contagens por segundo por grama é $100 \times 20/237 = 8,4\%$.

$$n = \frac{t^2 s_s^2}{e^2} = \frac{(1,96)^2(0,10)^2}{(0,084)^2} = 5,4 \approx 5$$

$$\Rightarrow t = 2,776 \text{ (4 graus de liberdade)}$$

$$n \approx \frac{(2,776)^2(0,10)^2}{(0,084)^2} = 10,9 \approx 11 \Rightarrow t = 2,228$$

$$n \approx \frac{(2,228)^2(0,10)^2}{(0,084)^2} = 7,0 \approx 7 \Rightarrow t = 2,447$$

$$n \approx \frac{(2,447)^2(0,10)^2}{(0,084)^2} = 8,5 \approx 8 \Rightarrow t = 2,365$$

$$n \approx \frac{(2,365)^2(0,10)^2}{(0,084)^2} = 7,9 \approx 8$$

27-C. A matéria inorgânica solúvel em ácido e o material orgânico provavelmente podem ser dissolvidos (e oxidados) juntos através da digestão por via úmida com $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ em uma bomba de Teflon em forno de micro-ondas. O resíduo insolúvel deve ser bem lavado com água e as águas de lavagem devem ser combinadas com a solução ácida. Após o resíduo ter sido seco, ele deve ser fundido com um dos fundentes da Tabela 27-6, dissolvido em ácido diluído, e combinado com a solução anterior.

RESPOSTAS DOS PROBLEMAS

Capítulo 1

3. (a) miliwatt = 10^{-3} watt (b) picômetro = 10^{-12} metros
(c) quiloohm = 10^3 ohm (d) microfarad = 10^{-6} farad
(e) terajoule = 10^{12} joule (f) nanossegundo = 10^{-9} segundo
(g) fentograma = 10^{-15} grama (h) decipascal = 10^{-1} pascal
4. (a) 100 fJ ou 0,1 pJ (b) 43,172 8 nF (c) 299,79 THz ou 0,299 79 PHz (d) 0,1 nm ou 100 pm (e) 21 TW
(f) 0,483 amol ou 483 zmol
5. (a) $5,4 \times 10^{12}$ kg de C (b) $2,0 \times 10^{13}$ kg de CO_2
(c) $2,0 \times 10^{10}$ t de CO_2 = 4 toneladas por pessoa
6. $7,457 \times 10^4$ J/s, $6,416 \times 10^7$ cal/h
7. (a) 2,0 W/kg e 3,0 W/kg (b) A pessoa consome $1,1 \times 10^2$ W.
8. $1,47 \times 10^3$ J/s, $1,47 \times 10^3$ W
9. (a) 0,621 37 milha/km (b) 51 milhas por galão (c) o motor a diesel produz 5,38 toneladas métricas e o motor a gasolina produz 6,42 toneladas métricas de CO_2
11. 6 toneladas/ano
14. 1,10 M
15. 5,48 g
16. (a) $1,9 \times 10^{-7}$ bar (b) 11 nM
17. 10^{-3} g/L, 10^3 $\mu\text{g/L}$, 1 $\mu\text{g/mL}$, 1 mg/L
18. 7×10^{-10} M
19. 26,5 de HClO_4 , 11,1 de H_2O
20. (a) 1 670 g de solução (b) $1,18 \times 10^3$ g HClO_4 (c) 11,7 mol
21. 1,51 m
22. (a) 6,0 amol/vesícula (b) $3,6 \times 10^6$ moléculas
(c) $3,35 \times 10^{-20}$ m³, $3,35 \times 10^{-17}$ L (d) 0,30 M
23. $4,4 \times 10^{-3}$ M, $6,7 \times 10^{-3}$ M
24. (a) 1 046 g, 376,6 g/L (b) 9,07 m
25. Cal/g, Cal/onça: Trigo em pedaços (3,6, 102); rosquinha (3,9, 111); hambúrguer (2,8, 79); maçã (0,48, 14)
26. $2,5 \times 10^6$ g F^- , $3,2 \times 10^6$ g de H_2SiF_6
27. (a) $2,11 \times 10^{-7}$ M (b) Ar: $3,77 \times 10^{-4}$ M; Kr: $4,60 \times 10^{-8}$ M; Xe: $3,5 \times 10^{-9}$ M
28. 6,18 g em um balão volumétrico de 2 L
29. Dissolva 6,18 g de B(OH)_3 em 2,00 kg H_2O .
30. 3,2 L
31. 8,0 g
32. (a) 55,6 mL (b) 1,80 g/mL
33. 1,52 g/mL
34. 1,29 mL
35. 14,4 g
42. 32,0 mL
43. 43,20 mL de KMnO_4 , 270,0 mL de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
44. 0,149 M
45. 0,100 3 M
46. 92,0% em massa

Capítulo 2

3. A redução de Cr(VI) a Cr(III) diminui toxicidade. A conversão de Cr(III)(aq) a $\text{Cr(OH)}_3(\text{s})$ diminui a solubilidade. A evaporação diminui o volume a ser descartado.
4. O "0" superior significa que o reagente não apresenta riscos de queimar. O "0" à direita indica que o reagente é estável. O número "3" nos diz que o reagente é corrosivo ou tóxico e que devemos evitar o contato com a pele ou a inalação.

5. O caderno de laboratório deve (1) estabelecer o que foi feito; (2) estabelecer o que foi observado; e (3) ser compreensível a um estranho.
7. A correção do empuxo é 1 quando a substância a ser pesada tem massa específica igual ao peso usado para calibrar a balança.
8. 14,85 g
9. menor: PbO_2 ; maior: lítio
10. 4,239 1 g, menor cerca de 0,06%
11. (a) 0,000 164 g/mL (b) 0,823 g
12. (a) 979 Pa (b) 0,001 1 g/mL (c) 1,001 0 g
13. 99,999 1 g
14. TD significa "transferir" e TC significa "conter."
15. Dissolver (0,250 0 L)(0,150 0 mol/L) = 0,037 50 mol de K_2SO_4 (= 6,535 g, MF 174,26 g/mol) em <250 mL de H_2O em um balão volumétrico de 250 mL. Adicionar H_2O e misturar. Diluir até a marca e homogeneizar bem invertendo o balão várias vezes.
16. Balões de plástico são usados para a análise de traços, ou seja, para analitos na faixa de PPB que poderiam se adsorver sobre o vidro.
17. (a) Veja Seção 2.6 (b) pipeta aferida
18. (a) Utilizar o modo direto descrito no livro. (b) Utilizar o modo reverso descrito no livro.
19. A armadilha ("trap") previne que o líquido seja sugado para dentro do sistema de vácuo. O vidro de relógio protege a amostra de poeira.
20. pentóxido de fósforo
21. 9,979 9 mL
22. 0,2%, 0,499 0 M
23. 49,947 g no vácuo; 49,892 g no ar
24. massa verdadeira = 50,506 g, massa no ar = 50,484 g
25. (b) 54 dias
26. 0,70%

Capítulo 3

1. (a) 5 (b) 4 (c) 3
2. (a) 1,237 (b) 1,238 (c) 0,135 (d) 2,1 (e) 2,00
3. (a) 0,217 (b) 0,216 (c) 0,217
4. (b) 1,18 (3 algarismos significativos) (c) 0,71 (2 algarismos significativos)
5. (a) 3,71 (b) 10,7 (c) $4,0 \times 10^1$ (d) $2,85 \times 10^{-6}$
(e) 12,625 1 (f) $6,0 \times 10^{-4}$ (g) 242
6. (a) 175,324 (b) 140,093 6 ou 140,094
7. (a) 12,3 (b) 75,5 (c) $5,520 \times 10^3$ (d) 3,04
(e) $3,04 \times 10^{-10}$ (f) 11,9 (g) 4,600 (h) $4,9 \times 10^{-7}$
11. baixo; sistemático
12. (a) 25,031 mL - erro sistemático; $\pm 0,009$ mL - erro aleatório
(b) 1,98 e 2,03 mL - erro sistemático; $\pm 0,01$ e $\pm 0,02$ mL - erro aleatório (c) erro aleatório (d) erro aleatório
13. (a) Carmen (b) Cynthia (c) Chastity (d) Cheryl
14. 3,124 ($\pm 0,005$), 3,124 ($\pm 0,2\%$)
15. (a) 2,1 ($\pm 0,2$ ou $\pm 11\%$) (b) 0,151 ($\pm 0,009$ ou $\pm 6\%$)
(c) 0,22₃ ($\pm 0,02_4$ ou $\pm 11\%$) (d) 0,097₁ ($\pm 0,002_2$ ou $\pm 2,2\%$)
16. (a) 10,18 ($\pm 0,07$ ou $\pm 0,7\%$) (b) 174 (± 3 ou $\pm 2\%$)
(c) 0,147 ($\pm 0,003$ ou $\pm 2\%$) (d) 7,86 ($\pm 0,01$ ou $\pm 0,1\%$)
(e) 2 185,8 ($\pm 0,8$ ou $\pm 0,04\%$) (f) 1,464₃ ($\pm 0,007_8$ ou $\pm 0,5_3\%$)
(g) 0,496₉ ($\pm 0,006_9$ ou $\pm 1,3_9\%$)
18. (b) 0,450 7 ($\pm 0,000 5$) M
19. 1,035 7 ($\pm 0,000 2$) g
20. $16,2 \pm 0,1$ mg

21. $0,667 \pm 0,001 \text{ M}$
22. $6,022\,136\,9\,(48) \times 10^{23}$
23. $255,184 \pm 0,004$
24. $0,1 \text{ ppm}$

Capítulo 4

2. (a) 0,682 6 (b) 0,954 6 (c) 0,341 3 (d) 0,191 5 (e) 0,149 8
3. (a) 1,527 67 (b) 0,001 26 (c) $1,59 \times 10^{-6}$ (d) $1,527_7 \pm 0,001_3$
4. (a) 0,044 6 (b) 0,417 3 (c) 0,404 0
5. (a) 0,5 (b) 0,8% (c) 8,7%
11. 90%: $0,14_8 \pm 0,02_8$; 99%: $0,14_8 \pm 0,05_6$
12. $\bar{x} \pm 0,000\,10$ ($1,527\,83$ até $1,528\,03$)
13. (a) decilitro = 0,1 L (b) sim ($t_{\text{calculado}} = 2,12 < t_{\text{tabelado}} = 2,262$)
14. A diferença não é significativa ($t_{\text{calculado}} = 0,99 < t_{\text{tabelado}} = 2,57$).
16. As diferenças não são significativas ($F_{\text{calculado}} = 2,43 < F_{\text{tabelado}} = 9,28$ e $t_{\text{calculado}} = 1,55 < t_{\text{tabelado}} = 2,447$).
17. A diferença é significativa ($F_{\text{calculado}} = 92,7 > F_{\text{tabelado}} = 6,26$, de modo que usamos as Equações 4-8a e 4-9a. $t_{\text{calculado}} = 11,3 > t_{\text{tabelado}} = 2,57$ para 5 graus de liberdade).
18. sim (90%: $\bar{x} \pm 1,1_8\%$)
19. 1-2 a diferença é significativa ($F_{\text{calculado}} = 5,3 > F_{\text{tabelado}} \approx 2,2$, de modo que usamos as Equações 4-8a e 4-9a. $t_{\text{calculado}} = 18,2 > t_{\text{tabelado}} = 2,02$ para 40 graus de liberdade); 2-3 a diferença não é significativa ($F_{\text{calculado}} = 1,3 < F_{\text{tabelado}} \approx 2,2$, de modo que usamos as Equações 4-8 e 4-9. $t_{\text{calculado}} = 1,39 < t_{\text{tabelado}} \approx 2,02$ para 43 graus de liberdade)
20. A diferença é significativa nos níveis de 95% e 99% ($t_{\text{calculado}} = 2,88$).
21. A diferença é significativa em ambos os casos.
22. (a) As diferenças não são significativas. (b) Sim
23. Mantém 216.
24. $m = -1,299 (\pm 0,001) \times 10^4$ ou $-1,298_7 (\pm 0,001_3) \times 10^4$; $b = 3 (\pm 3) \times 10^2$
25. $m = 0,6_4 \pm 0,1_2$; $b = 0,9_3 \pm 0,2_6$; $s_y = 0,27$
27. $m = -0,1379 \pm 0,0066$; $b = 0,195 \pm 0,163$; $s_y = 0,198$
30. $10,1 \mu\text{g}$
31. (a) $2,0_0 \pm 0,3_8$ (b) $0,2_6$
32. $10,1 \pm 0,2 \mu\text{g}$
33. (a) $m = 869 \pm 11$, $b = -22,1 \pm 8,9$ (b) $145,0 \text{ mV}$ (c) $0,19_2 (\pm 0,01_4) \%$ em volume
34. $21,9 \mu\text{g}$
35. (a) A faixa inteira é linear. (b) $\log(\text{corrente}) = 0,969\,2 \log(\text{concentração}) + 1,339$ (c) $4,80 \mu\text{g/mL}$
36. $15,2_2 \pm 0,8_6 \mu\text{g}$, $15,2 \pm 1,5 \mu\text{g}$

Capítulo 5

11. questão c
14. sim: 7 medidas consecutivas todas acima ou abaixo da linha central
15. $R^2 = 0,993\,2$, barras de erro de $y = \pm t s_y = \pm 162$
16. (a) $22,2 \text{ ng/mL}$: precisão = 23,8%, exatidão = 6,6%
 $88,2 \text{ ng/mL}$: precisão = 13,9%, exatidão = -6,5%
 314 ng/mL : precisão = 7,8%, exatidão = -3,6%
 (b) limite de detecção do sinal = $129,6$; limite de detecção = $4,8 \times 10^{-8} \text{ M}$; limite de quantificação = $1,6 \times 10^{-7} \text{ M}$
17. (a) 4%, 128% (b) 1,4%
18. recuperação = 96%; limite de detecção da concentração = $0,064 \mu\text{g/L}$
19. limite de detecção = 130 contagens; concentração mínima detectável = $4,8 \times 10^{-8} \text{ M}$

20. limites de detecção: 0,086, 0,102, 0,096 e $0,114 \mu\text{g/mL}$; média = $0,10 \mu\text{g/mL}$

21. Testar 2 amostras independentes obtidas ao mesmo tempo de cada atleta reduziria a taxa de falsos positivos a $0,01 \times 0,01 = 0,000\,1$.

22. Lab. C vs. Lab A: $F_{\text{calculado}} = 31,0 > F_{\text{tabelado}} = 3,88$ (2 graus de liberdade para s_C e 12 graus de liberdade para s_A). $t_{\text{calculado}} = 2,4_1 < t_{\text{tabelado}} = 4,303$ para confiança de 95% e 2 graus de liberdade \Rightarrow a diferença não é significativa.

Lab. C vs. Lab B: $F_{\text{calculado}} = 1,9_4 < F_{\text{tabelado}} = 4,74$ (2 graus de liberdade para s_C e 7 graus de liberdade para s_A). $s_{\text{agrupado}} = 0,61_6$. $t_{\text{calculado}} = 2,4_7 > t_{\text{tabelado}} = 2,262$ para confiança de 95% e 9 graus de liberdade \Rightarrow a diferença é significativa.

A conclusão de que C é maior do que B, mas que C não é maior que A não faz nenhum sentido. O problema é $s_C \gg s_A$ e o número de análises em amostras idênticas para A. Eu sugiro que $C > A$ e $C > B$. Eu procuraria aumentar o número de análises em amostras idênticas para C.

23. A adição de um pequeno volume mantém a matriz aproximadamente constante devido a não diluição da amostra.

24. (c) $1,04 \text{ ppm}$
25. (a) $8,72 \pm 0,43 \text{ ppb}$ (b) 116 ppm (c) $\pm 6 \text{ ppm}$ (d) $\pm 18 \text{ ppm}$
26. (a) água da torneira, $0,091 \text{ ng/mL}$; água da lagoa, $22,2 \text{ mg/mL}$
 (b) Este é um efeito de matriz. Alguma coisa na água da lagoa provavelmente diminui a emissão do Eu(III).
27. (a) $0,140 \text{ M}$ (b) desvio-padrão = $\pm 0,005 \text{ M}$; 95% de confiança = $\pm 0,015 \text{ M}$
28. (a) $8,2 \pm 0,6 \text{ mg}$ de alicina/g de alho (b) $3,8 \pm 0,3 \text{ mg}$ de alicina/g de alho
30. (a) $0,168_4$ (b) $0,847 \text{ mM}$ (c) $6,16 \text{ mM}$ (d) $12,3 \text{ mM}$
31. $9,09 \text{ mM}$
32. fator de resposta = coeficiente angular do gráfico = $1,07_6$; desvio-padrão = $0,06_7 = 6,2\%$
34. $[A] = 0,83_8 \pm 0,02_7 \text{ M}$, $[B] = 0,44_0 \pm 0,02_7 \text{ M}$, $[C] = 0,25_6 \pm 0,02_7 \text{ M}$

Capítulo 6

4. (a) $K = 1/[Ag^+]^3 [PO_4^{3-}]$ (b) $K = P_{CO_2}^6 / P_{O_2}^{15/2}$
5. $1,2 \times 10^{10}$
6. $2,0 \times 10^{-9}$
7. (a) diminui (b) emite (c) negativo
8. 5×10^{-11}
9. (a) direita (b) direita (c) nenhum dos dois (d) direita (e) menor
10. (a) $4,7 \times 10^{-4} \text{ bar}$ (b) 153°C
11. (a) $7,82 \text{ kJ/mol}$ (b) Um gráfico de $\ln K$ contra $1/T$ terá um coeficiente angular de $-\Delta H^\circ/R$.
12. (a) direita (b) $P_{H_2} = 1,366 \text{ Pa}$, $P_{Br_2} = 3,306 \text{ Pa}$, $P_{HBr} = 57,0 \text{ Pa}$ (c) nenhum dos dois (d) formado
13. $0,663 \text{ mbar}$
14. $5 \times 10^{-8} \text{ M}$
15. $8,5 \text{ zM}$
16. $3,9 \times 10^{-7} \text{ M}$
17. (a) $2,1 \times 10^{-8} \text{ M}$ (b) $8,4 \times 10^{-4} \text{ M}$
18. BX_2 coprecipita com AX_3
19. não, $0,001\,4 \text{ M}$
20. não
21. $I^- < Br^- < Cl^- < CrO_4^{2-}$
23. (a) BF_3 (b) AsF_5
24. $0,096 \text{ M}$
25. $[Zn^{2+}] = 2,9_3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[ZnOH^+] = 9 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[Zn(OH)_2(aq)] = 6 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[Zn(OH)_3^-] = 8 \times 10^{-9} \text{ M}$, $[Zn(OH)_4^{2-}] = 9 \times 10^{-14} \text{ M}$

26. 15%
 27. $1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$
 29. (a) um aduto (b) dativa ou covalente coordenada (c) conjugado
 (d) $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$
 33. (a) HI (b) H_2O
 34. $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{SO}_4^+$
 35. (a) $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O})$; $(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+, \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$
 (b) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-)$; $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+, \text{C}_5\text{H}_5\text{N})$
 36. (a) 2,00 (b) 12,54 (c) 1,52 (d) -0,48 (e) 12,00
 37. (a) 6,998 (b) 6,132
 38. $1,0 \times 10^{-56}$
 39. 7,8
 40. (a) endotérmico (b) endotérmico (c) exotérmico
 43. $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{Cl}_3\text{CCO}_2^- + \text{H}^+$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}^+$
 $\text{La}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{LaOH}^{2+} + \text{H}^+$
 44. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$
 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \text{OH}^-$
 45. $K_a: \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
 $K_b: \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$
 46. (a) $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \xrightleftharpoons{K_{a1}} \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \text{H}^+$
 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \xrightleftharpoons{K_{a2}} \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}^+$
 (b) $^- \text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_{b1}} \text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2^- + \text{OH}^-$
 $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_{b2}} \text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$
 47. a, c
 48. $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$; $K_b = 1,6 \times 10^{-5}$
 49. $\text{H}_2\text{PO}_4^- \xrightleftharpoons{K_{a2}} \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$
 $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_{b2}} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^-$
 50. $K_{a1} = 7,04 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,25 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4,3 \times 10^{-13}$
 51. $2,9 \times 10^{-6}$
 52. (a) $1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ (b) A solubilidade será maior
 53. 0,22 g

Capítulo 7

2. (a) verdadeiro (b) verdadeiro (c) verdadeiro
 3. (a) 0,008 7 M (b) 0,001 2 M
 4. (a) 0,660 (b) 0,54 (c) 0,18 (d) 0,83
 5. 0,887
 6. (a) 0,422 (b) 0,432
 7. 0,202
 8. aumenta
 9. $7,0 \times 10^{-17} \text{ M}$
 10. $6,6 \times 10^{-7} \text{ M}$
 11. $\gamma_{\text{H}^+} = 0,86$, pH = 2,07
 12. 11,94, 12,00
 13. 0,329
 15. 0,63
 18. $[\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+] + [\text{Ca}(\text{OH})^+] + [\text{K}^+] =$
 $[\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{ClO}_4^-]$
 19. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$
 20. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + 2[\text{HAsO}_4^{2-}] + 3[\text{AsO}_4^{3-}]$
 21. (a) carga: $2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] + [\text{MgBr}^+] + [\text{MgOH}^+] = [\text{Br}^-] +$
 $[\text{OH}^-]$; massa: $[\text{MgBr}^+] + [\text{Br}^-] = 2\{[\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgBr}^+] + [\text{MgOH}^+]\}$
 (b) $[\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgBr}^+] + [\text{MgOH}^+] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{MgBr}^+] + [\text{Br}^-] = 0,4 \text{ M}$

22. $2,3 \times 10^6 \text{ N}$, $5,2 \times 10^5 \text{ libras}$, não
 23. $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0,1 \text{ M}$
 24. $[\text{Y}^{2-}] = [\text{X}_2\text{Y}_2^{2+}] + 2[\text{X}_2\text{Y}^{4+}]$
 25. $3\{\text{Fe}^{3+}\} + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + 2[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] +$
 $[\text{FeSO}_4] = 2\{[\text{FeSO}_4] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]\}$
 26. (c) $[\text{H}^+] = 4,19 \times 10^{-9} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = [\text{HA}] = 2,39 \times 10^{-6} \text{ M}$,
 $[\text{A}^-] = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$
 27. (b) $[\text{Ca}^{2+}] = 0,010 \text{ 1 M}$, $[\text{CaOH}^+] = 0,005 \text{ 1 M}$, $[\text{OH}^-] =$
 $0,025 \text{ 4 M}$, $[\text{H}^+] = 4 \times 10^{-13} \text{ M}$; solubilidade = 1,1 g/L
 28. (a) 0,004 8 M (b) $[\text{Zn}^{2+}] = 0,006 \text{ 7 M}$, 33% de íons estão em-
 parelhados, $\mu = 0,027 \text{ M}$ (c) $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$
 $K_a = \beta_1 K_w = 10^{-9,0}$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{OH}^-$
 $K_b = K_w/K_{a2} = 10^{-12,01}$
 29. $[\text{Li}^+] = [\text{F}^-] = 0,050 \text{ M}$, $[\text{LiF}(\text{aq})] = 0,002 \text{ 9 M}$
 30. (a) $4,3 \times 10^{-5}$ (b) $4,9 \times 10^{-4} \text{ M} = 20 \text{ mg/L}$ (c) 0,023 bar

Capítulo 8

2. (a) 3,00 (b) 12,00
 3. 6,89, 0,61
 4. (a) 0,809 (b) 0,791 (c) O coeficiente de atividade depende
 ligeiramente do contraíon.
 5. (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \quad K_a$
 (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- \quad K_b$
 (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^- \quad K_b$
 (d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}^+ \quad K_a$
 6. pH = 3,00, $\alpha = 0,995\%$
 7. 5,50
 8. 5,51, $3,1 \times 10^{-6} \text{ M}$, 0,060 M
 10. 99% de dissociação quando $F = (0,010 \text{ 2}) K_a$
 11. 4,20
 12. 5,79
 13. (a) 3,03, 9,4% (b) 7,00, 99,9%
 14. 5,64, 0,005 3%
 15. 2,86, 14%
 16. 99,6%, 96,5%
 19. 11,00, 0,995%
 20. 11,28, $[\text{B}] = 0,058 \text{ M}$, $[\text{BH}^+] = 1,9 \times 10^{-3} \text{ M}$
 21. 10,95
 22. 0,007 6%, 0,024%, 0,57%
 23. $3,6 \times 10^{-9}$
 24. $4,1 \times 10^{-5}$
 25. 0,999, 0,000 999
 32. ácido 4-aminobenzenossulfônico
 33. 4,70
 34. (a) 0,180 (b) 1,00 (c) 1,80
 35. 1,5
 36. (a) 14 (b) $1,4 \times 10^{-7}$
 37. (a) NaOH (b) 1. Pesar (0,250 L)(0,050 0 M) =
 0,012 5 mol de HEPES e dissolver em ~200 mL. 2. Ajustar
 o pH até 7,45 com NaOH. 3. Diluir a 250 mL.
 38. 3,38 mL
 39. (b) 7,18 (c) 7,00 (d) 6,86 mL
 40. (a) 2,56 (b) 2,61 (c) 2,86

41. 16,2 mL
 42. (a) pH = 5,06, [HA] = 0,001 99 M, [A⁻] = 0,004 01 M
 43. (a) pH aproximado = 11,70; pH mais exato = 11,48
 44. 6,86

Capítulo 9

2. $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{R})-\text{CO}_2^-$; os valores de pK se aplicam ao $-\text{NH}_3^+$, $-\text{CO}_2\text{H}$, e em alguns casos, R.

3. $4,37 \times 10^{-4}$, $8,93 \times 10^{-13}$
 4. (a) pH = 2,51, [H₂A] = 0,096 9 M, [HA⁻] = $3,11 \times 10^{-3}$ M, [A²⁻] = $1,00 \times 10^{-8}$ M (b) 6,00, $1,00 \times 10^{-3}$ M, $1,00 \times 10^{-1}$ M, $1,00 \times 10^{-3}$ M (c) 10,50, $1,00 \times 10^{-10}$ M, $3,16 \times 10^{-4}$ M, $9,97 \times 10^{-2}$ M
 5. (a) pH = 1,95, [H₂M] = 0,089 M, [HM⁻] = $1,12 \times 10^{-2}$ M, [M²⁻] = $2,01 \times 10^{-6}$ M (b) pH = 4,28, [H₂M] = $3,7 \times 10^{-3}$ M, [HM⁻] ≈ 0,100 M, [M²⁻] = $3,8 \times 10^{-3}$ M (c) pH = 9,35, [H₂M] = $7,04 \times 10^{-12}$ M, [HM⁻] = $2,23 \times 10^{-5}$ M, [M²⁻] = 0,100 M
 6. pH = 11,60, [B] = 0,296 M, [BH⁺] = $3,99 \times 10^{-3}$ M, [BH₂⁺] = $2,15 \times 10^{-9}$ M
 7. pH = 3,69, [H₂A] = $2,9 \times 10^{-6}$ M, [HA⁻] = $7,9 \times 10^{-4}$ M, [A²⁻] = $2,1 \times 10^{-4}$ M
 8. 4,03
 9. (a) pH = 6,002, [HA⁻] = 0,009 8 M (b) pH = 4,50, [HA⁻] = 0,006 1 M
 11. [CO₂(aq)] = $10^{-4,9}$ M, pH = 5,67
 12. (a) [CO₃²⁻] = $K_{a2}K_{a1}K_H P_{\text{CO}_2}/[\text{H}^+]^2$ (b) 0°C: $6,6 \times 10^{-5}$ mol kg⁻¹; 30°C: $1,8 \times 10^{-4}$ mol kg⁻¹ (c) 0°C: [Ca²⁺][CO₃²⁻] = $6,6 \times 10^{-7}$ mol² kg⁻² (a aragonita se dissolve, a calcita não); 30°C: [Ca²⁺][CO₃²⁻] = $1,8 \times 10^{-6}$ mol² kg⁻² (também não dissolve)

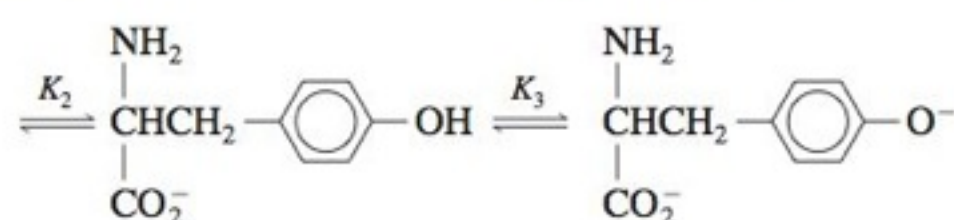
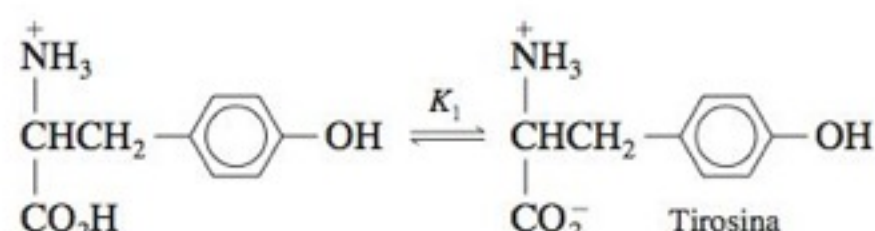
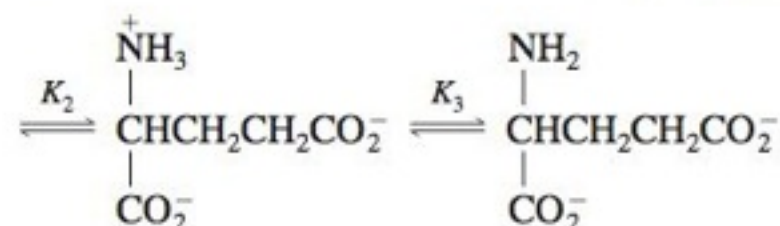
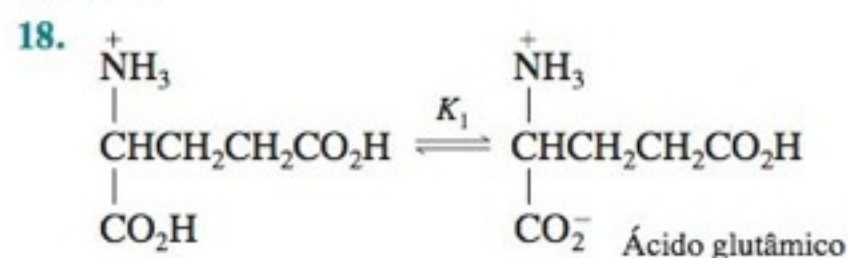
13. 2,96 g

14. 2,22 mL

15. Procedimento: Dissolver 10,0 mmol (1,23 g) de ácido picolínico em ~75 mL de H₂O em um bécher. Adicionar NaOH (~5,63 mL) até que o pH medido seja 5,50. Transferir para um balão volumétrico de 100 mL e usar pequenas porções de H₂O para rinsar o bécher para dentro do balão volumétrico. Diluir até 100 mL e misturar bem.

16. 26,50 g de Na₂SO₄ + 1,31 g de H₂SO₄

17. não



19. (a) $2,8 \times 10^{-3}$ (b) $2,9 \times 10^{-8}$

20. (a) O NaH₂PO₄ e o Na₂HPO₄ seriam os mais simples, mas outras combinações, tais como H₃PO₄ e Na₃PO₄ ou H₃PO₄ e Na₂HPO₄ também funcionam bem. (b) 4,55 g de Na₂HPO₄ + 2,15 g NaH₂PO₄ (c) Um de vários modos: Pese 0,050 0 mol de Na₂HPO₄ e dissolva-o em 900 mL de água. Adicione HCl enquanto controla o pH com um eletrodo de pH. Quando o pH estiver em 7,45, pare de adicionar HCl e dilua até exatamente 1 L com H₂O.

21. pH = 5,64, [H₂L⁺] = 0,010 0 M, [H₃L²⁺] = $1,36 \times 10^{-6}$ M, [HL] = $3,68 \times 10^{-6}$ M, [L⁻] = $2,40 \times 10^{-11}$ M

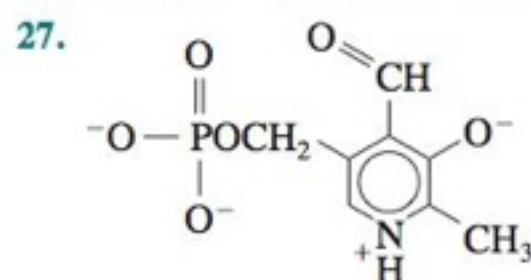
22. 78,9 mL

23. (a) 5,88 (b) 5,59

24. (a) HA (b) A⁻ (c) 1,0, 0,10

25. (a) 4,00 (b) 8,00 (c) H₂A (d) HA⁻ (e) A²⁻

26. (a) 9,00 (b) 9,00 (c) BH⁺ (d) $1,0 \times 10^3$



28. α_{HA} = 0,091, α_{A⁻} = 0,909, [A⁻]/[HA] = 10

29. 0,91

30. α_{H₂A} = 0,877, 0,049 6; α_{HA⁻} = 0,123, 0,694; α_{A²⁻} = $4,54 \times 10^{-4}$, 0,257

31. α_{H₂A⁻} = 0,893, 0,500, $5,4 \times 10^{-5}$, $2,2 \times 10^{-5}$, $1,55 \times 10^{-12}$

α_{HA⁻} = 0,107, 0,500, 0,651, 0,500, $1,86 \times 10^{-4}$

α_{A²⁻} = $5,8 \times 10^{-7}$, $2,2 \times 10^{-5}$, 0,349, 0,500, 0,999 8

32. (b) $8,6 \times 10^{-6}$, 0,61, 0,39, $1,6 \times 10^{-6}$

33. 0,36

34. 96%

36. Em pH 10: α_{H₃A} = $1,05 \times 10^{-9}$, α_{H₂A⁻} = 0,040 9, α_{HA²⁻} = 0,874, α_{A³⁻} = 0,085 4

37. (b) [Cr(OH)₃(aq)] = $10^{-6,84}$ M (c) [Cr(OH)₂⁺] = $10^{-4,44}$ M, [Cr(OH)₂²⁺] = $10^{-2,04}$ M

39. A carga média é 0. Não existe nenhum pH em que todas as moléculas possuem carga zero.

40. O pH isoelétrico é 5,59; e o pH isoiónico é 5,72

Capítulo 10

2. 13,00, 12,95, 12,68, 11,96, 10,96, 7,00, 3,04, 1,75

6. 3,00, 4,05, 5,00, 5,95, 7,00, 8,98, 10,96, 12,25

7. V_e/11; 10V_e/11; V_e = 0, pH = 2,80; V_e/11, pH = 3,60; V_e/2, pH = 4,60; 10V_e/11, pH = 5,60; V_e, pH = 8,65; 1,2V_e, pH = 11,96

8. 8,18

9. $5,4 \times 10^7$

10. 0,107 M

11. 9,72

14. 11,00, 9,95, 9,00, 8,05, 7,00, 5,02, 3,04, 1,75

15. V_e/2

16. $2,2 \times 10^9$

17. 10,92, 9,57, 9,35, 8,15, 5,53, 2,74

18. (a) 9,45 (b) 2,55 (c) 5,15

20. positivamente

21. isoiónico

23. 11,49, 10,95, 10,00, 9,05, 8,00, 6,95, 6,00, 5,05, 3,54, 1,79

24. 2,51, 3,05, 4,00, 4,95, 6,00, 7,05, 8,00, 8,95, 10,46, 12,21

25. 11,36, 10,21, 9,73, 9,25, 7,53, 5,81, 5,33, 4,86, 3,41, 2,11, 1,85

26. 5,01
27. (a) 1,99
28. (b) 7,13
29. 2,72
30. (a) 9,54 (b) $7,9 \times 10^{-10}$
31. 6,28 g
32. $pK_2 = 9,84$
34. ponto final = 23,39 mL
35. ponto final = 10,727 mL
39. H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , ou $HClO_4$
40. amarelo, verde, azul
41. (a) vermelho (b) laranja (c) amarelo
42. (a) vermelho (b) laranja (c) amarelo (d) vermelho
43. não (o pH no ponto final deve ser > 7)
44. (a) 2,47
45. (a) violeta (b) azul (c) amarelo
46. (a) 5,62
47. 2,859% em massa
52. 0,079 34 mol/kg
53. 1,023₈ g, erro sistemático = 0,08%, a molaridade calculada do HCl está baixa
54. 0,100 0 M
55. 0,31 g
56. (a) 20,254% em massa (b) 17,985 g
57. (a) $204,221 \pm 0,004$ g/mol (b) $1,000\ 00 \pm 0,000\ 03$
58. 15,1% em massa
61. (a) ácido acético (b) piridina
68. (b) $K = 0,279$, pH = 4,16
73. 0,139 M
74. 0,815

Capítulo 11

2. (a) $2,7 \times 10^{-10}$ (b) 0,57
3. (a) $2,5 \times 10^7$ (b) $4,5 \times 10^{-5}$ M
4. 5,60 g
5. H_5DTPA neutro é $DTPA(CO_2H)_2(CO_2^-)_3(NH^+)_3$. A espécie predominante em pH 14 é $DTPA^{5-}$. Por analogia com o EDTA, considera-se que todos os grupos carboxila estão provavelmente ionizados em pH 3-4, de modo que a espécie predominante é H_3DTPA^{2-} , que é $DTPA(CO_2^-)_5(NH^+)_3$. Em pH 14 e pH 3, o sulfato está na forma SO_4^{2-} . $H^+ 10^{-3}$ M desloca o Ba^{2+} do DTPA, mas $H^+ 10^{-14}$ M, não.
6. (a) 100,0 mL (b) 0,016 7 M (c) 0,041 (d) $4,1 \times 10^{10}$
- (e) $7,8 \times 10^{-7}$ M (f) $2,4 \times 10^{-10}$ M
7. (a) 2,93 (b) 6,79 (c) 10,52
8. (a) 1,70 (b) 2,18 (c) 2,81 (d) 3,87 (e) 4,87 (f) 6,85
- (g) 8,82 (h) 10,51 (i) 10,82
9. ∞ , 10,30, 9,52, 8,44, 7,43, 6,15, 4,88, 3,20, 2,93
10. $4,6 \times 10^{-11}$ M
15. (a) 25 (b) 0,017
16. (a) 15,03 (b) 15,05 (c) 16,30 (d) 17,02 (e) 17,69
17. (b) $\alpha_{ML} = 0,28$, $\alpha_{ML_2} = 0,70$
18. (d) $[T] = 0,27_7$; $[Fe_aT] = 0,55_3$; $[Fe_bT] = 0,09_2$; $[Fe_2T] = 0,07_7$
20. (b) 1,34 mL, pNi = 7,00; 21,70 mL, pNi = 8,00; 26,23 mL, pNi = 17,00
24. 1. com indicadores de íon metálico; 2. com um eletrodo de mercúrio; 3. com um eletrodo íon seletivo; 4. com um eletrodo de vidro
25. Hin^{2-} ; vermelho-vinho; azul

26. Tampão (a): amarelo → azul; outros tampões: violeta → azul, que é mais difícil de se ver
27. o analito precipita sem EDTA; o analito reage lentamente com o EDTA; o analito bloqueia o indicador.
28. o analito desloca um íon metálico de um complexo
30. dureza $\approx [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$. A dureza temporária, devido ao $Ca(HCO_3)_2$, é perdida por aquecimento. A dureza permanente é devido a outros sais, tais como o $CaSO_4$, e não é afetada pelo aquecimento.
31. 10,0 mL, 10,0 mL
32. 0,020 0 M
33. 0,995 mg
34. 0,092 54 M
35. 21,45 mL
36. $[Ni^{2+}] = 0,012\ 4$ M, $[Zn^{2+}] = 0,007\ 18$ M
37. 0,024 30 M
38. 0,092 28 M
39. observado: 32,7% m/m; teórico: 32,90% m/m

Capítulo 12

1. $PbS(s) + H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + HS^-$
 $PbCO_3(s) + H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + HCO_3^-$
2. (a) pH = 9,98 (b) pH = 10,00 (c) pH = 9,45
3. pH = 9,95
4. valores previstos: $pK'_1 = 2,350$, $pK'_2 = 9,562$
5. pH = 10,194 a partir da planilha eletrônica e 10,197 pelo método manual
6. pH = 4,52
7. pH = 5,00
8. força iônica = 0,025 M, pH = 4,94
9. (a) pH = 7,420 (b) pH = 7,403
10. pH = 4,44
11. (d) $[Fe^{3+}] = \frac{F_{SCN} - [SCN^-]}{\beta'_1[SCN^-] + 2\beta'_2[SCN^-]^2}$

$$(e) [H^+] = \frac{K'_a[Fe^{3+}]}{F_{Fe} - [Fe^{3+}] - \beta'_1[Fe^{3+}][SCN^-] - \beta'_2[Fe^{3+}][SCN^-]^2}$$

(f, g, h, i) $[SCN^-] = 2,03\ \mu M$, $[Fe^{3+}] = 4,20\ mM$, $[H^+] = 15,8\ mM$, $[Fe(SCN)^{2+}] = 2,97\ \mu M$, $[Fe(SCN)_2^+] = 0,106\ nM$, $[FeOH^{2+}] = 0,802\ mM$, força iônica = 0,043 4 M, pH = 1,88

$$\frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{\{[Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}]\}[SCN^-]} = 293$$

(j) $[SCN^-] = 2,81\ \mu M$, $[Fe^{3+}] = 4,45\ mM$, $[H^+] = 15,5\ mM$, $[Fe(SCN)^{2+}] = 2,19\ \mu M$, $[Fe(SCN)_2^+] = 0,068\ nM$, $[FeOH^{2+}] = 0,546\ mM$, força iônica = 0,243 9 M, pH = 1,94

$$\frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{\{[Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}]\}[SCN^-]} = 156$$
12. (a) $[SO_4^{2-}] = 1,50\ mM$, $[La^{3+}] = 0,57\ mM$, $[H^+] = 1,14\ \mu M$, $[La(SO_4)^+] = 1,36\ mM$, $[La(SO_4)_2] = 67\ \mu M$, $[LaOH^{2+}] = 1,13\ \mu M$, força iônica = 0,006 29 M, pH = 5,98 (b) força iônica do eletrólito forte = 15,0 mM; força iônica real = 6,3 mM (c) 28,5%
- (d) pK_a para o HSO_4^- é 1,99 e esperamos que a solução esteja próxima do pH neutro. (e) não; $[La^{3+}][OH^-]^3 \gamma_{La^{3+}} \gamma_{OH^-}^3 = 2,3 \times 10^{-28} < K_{ps}$ para o $La(OH)_3 = 2 \times 10^{-21}$
13. pH = 7,06, força iônica = 0,041 M; $[Ca^{2+}] = 0,010\ 2$ M, $[CaOH^+] = 1,4 \times 10^{-8}$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,010\ 2$ M, $[HSO_4^-] = 5,0 \times 10^{-8}$ M
14. $[CN^-] = 1,51\ \mu M$, $[H^+] = 1,29 \times 10^{-12}$ M, $[OH^-] = 0,012\ 9$ M, $[Ag^+] = 0,241\ nM$, $[AgOH] = 0,187\ nM$, $[Ag(OH)(CN)^-] = 46,9\ \mu M$, $[Ag(CN)_2^-] = 0,100$ M, $[Ag(CN)_3^{2-}] = 4,19\ \mu M$, $[HCN] = 1,90\ nM$, $[Na^+] = 0,013\ 0$ M, $[K^+] = 0,100$ M, força iônica = 0,113 M

15. fração do Fe em cada forma: $[\text{Fe}^{2+}]$, 2,7%; $[\text{FeG}^+]$, 34,0%; $[\text{FeG}_2]$, 62,0%; $[\text{FeG}_3^-]$, 1,1%; $[\text{FeOH}^+]$, 0,2%
 fração da glicina em cada forma: $[\text{G}^-]$, 1,1%; $[\text{HG}]$, 18,2%; $[\text{H}_2\text{G}^+]$, 0,000 015%; $[\text{FeG}^+]$, 17,0%; $2[\text{FeG}_2]$, 62,0%; $3[\text{FeG}_3^-]$, 1,7%
 de HCl adicionado = 18,1 mmol; força iônica = 21,1 mM química:
 $\text{FeG}_2 \rightleftharpoons \text{FeG}^+ + \text{G}^-$ seguida por $\text{G}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HG}$. G^- liberado quando o FeG_2 se dissolve requer HCl para abaixar o pH para 8,50.

16. (b) A fixação do pK'_w em 13,797 faz com que o \bar{n}_H (medido) se desvie sistematicamente acima do \bar{n}_H (teórico) no final da titulação quando \bar{n}_H deve tender a zero.

$$17. (a) \bar{n}_H (\text{experimental}) = 3 + \frac{[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]_{\text{HCl}} - [\text{H}^+] - [\text{Na}^+]}{F_{\text{H}_3\text{A}}}$$

$$\bar{n}_H (\text{teórico}) = 3\alpha_{\text{H}_3\text{A}} + 2\alpha_{\text{H}_2\text{A}} + \alpha_{\text{HA}}$$

(b) $pK'_w = 13,819$, $pK_1 = 8,33$, $pK_2 = 9,48$, $pK_3 = 10,19$

18. (b) pH = 4,61. Na ausência de precipitação, em pH 4,61, as concentrações são $[\text{Cu}^{2+}] = 18,6 \text{ mM}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 18,7 \text{ mM}$, $[\text{CuSO}_4(aq)] = 6,3 \text{ mM}$, $[\text{HSO}_4^-] = 20 \text{ }\mu\text{M}$, $[\text{CuOH}^+] = 12 \text{ }\mu\text{M}$, $[\text{Cu}_2(\text{OH})^{3+}] = 28 \text{ }\mu\text{M}$, e $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}] = 5,8 \text{ }\mu\text{M}$; as outras espécies têm concentrações menores.

(c) A solubilidade do $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,25}(s)$ é excedida acima de pH $\approx 4,5$. A solubilidade do $\text{CuO}(s)$ é excedida acima de pH ≈ 5 .

A solubilidade de $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ é excedida acima de pH $\approx 5,5$.

Em pH = 4,61, o $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,25}(s)$ precipitará a partir da solução de CuSO_4 0,025M.

19.

$$(b) [\text{T}^{2-}] = \frac{F_{\text{H}_2\text{T}}}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 + K_{\text{NaT}^-}[\text{Na}^+] + K_{\text{NaHT}}[\text{Na}^+] \frac{[\text{H}^+]}{K_2}}$$

$$(c) [\text{HT}^-] = \frac{F_{\text{H}_2\text{T}}}{\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + K_{\text{NaT}^-}[\text{Na}^+] \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + K_{\text{NaHT}}[\text{Na}^+]}$$

$$[\text{H}_2\text{T}] = \frac{F_{\text{H}_2\text{T}}}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + K_{\text{NaT}^-}[\text{Na}^+] \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + K_{\text{NaHT}}[\text{Na}^+] \frac{K_1}{[\text{H}^+]}}$$

(d) pH = 4,264, $[\text{PyH}^+] = 0,013 4$, $[\text{Na}^+] = 0,018 5$, $[\text{K}^+] = 0,010 0$, $[\text{OH}^-] = 1,84 \times 10^{-10}$, $[\text{HT}^-] = 0,010 0$, $[\text{T}^{2-}] = 0,007 92$, $[\text{Cl}^-] = 0,015 0$, $[\text{NaT}^-] = 0,001 17$, $[\text{H}_2\text{T}] = 5,93 \times 10^{-4}$, $[\text{Py}] = 0,001 56$, $[\text{NaHT}] = 2,97 \times 10^{-4} \text{ M}$

Capítulo 13

2. (a) $6,241 509 48 \times 10^{18}$ (b) 96 485,338 3

3. (a) 71,5 A (b) 4,35 A (c) 79 W

4. (a) $1,87 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{s}$ (b) $9,63 \times 10^{-19} \text{ J/e}^-$ (c) $5,60 \times 10^{-5} \text{ mol}$
 (d) 447 V

5. (a) I_2 (b) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c) 861 C (d) 14,3 A

6. (a) NH_4^+ e Al, agentes de redução; ClO_4^- , agente de oxidação
 (b) 9,576 kJ/g

8. (a) $\text{Fe}(s) | \text{FeO}(s) | \text{KOH}(aq) | \text{Ag}_2\text{O}(s) | \text{Ag}(s)$;
 $\text{FeO}(s) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(s) + 2\text{OH}^-$; $\text{Ag}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s) + 2\text{OH}^-$ (b) $\text{Pb}(s) | \text{PbSO}_4(s) | \text{K}_2\text{SO}_4(aq) || \text{H}_2\text{SO}_4(aq) | \text{PbSO}_4(s) | \text{PbO}_2(s) | \text{Pb}(s)$; $\text{PbSO}_4(s) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$;
 $\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$

9. $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

10. (a) Elétrons fluem do Zn para o C. (b) 1,32 kg

11. (a) anodo: $\text{C}_6\text{Li} \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$; catodo: $\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2$ (b) 3,6 C (d) 0,51 (e) 0,52 W·h/g de LiCoO_2

12. O Cl_2 tem o E° mais positivo.

13. (a) Fe(III) (b) Fe(II)

15. (a) $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}(s) \rightleftharpoons \text{Cu}(s) + \text{Zn}^{2+}$ (b) Zn^{2+}

16. (b) -0,356 V

17. (a) $\text{Pt}(s) | \text{Br}_2(l) | \text{HBr}(aq, 0,10 \text{ M}) || \text{Al}(\text{NO}_3)_3(aq, 0,010 \text{ M}) | \text{Al}(s)$

(b) $E = -2,854 \text{ V}$, e^- fluem do Al para a Pt (c) Br_2 (d) 1,31 kJ

(e) $2,69 \times 10^{-8} \text{ g/s}$

19. (a) 0,572 V (b) e^- fluem da esquerda para a direita (c) 0,568 V

20. 0,799 2 V

21. $\text{HOBr} + 2\text{e}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$; 1,341 V

22. $3\text{X}^+ \rightleftharpoons \text{X}^{3+} + 2\text{X}(s)$; $E_2^\circ > E_1^\circ$

23. 0,580 V, elétrons fluem do Ni para o Cu

24. (a) 1,33 V (b) 1×10^{45}

25. (a) $K = 10^{47}$ (b) $K = 1,9 \times 10^{-6}$

26. (b) $K = 2 \times 10^{16}$ (c) -0,020 V (d) 10 kJ (e) 0,21

27. $K = 1,0 \times 10^{-9}$

28. 0,101 V

29. 34 g/L

30. 0,116 V

31. -1,664 V

32. $K = 3 \times 10^5$

33. (a) $\text{Al}_2\text{O}_3(s) + \text{MgO}(s) \rightleftharpoons \text{MgAl}_2\text{O}_4(s)$ (b) -29,51 kJ/mol

(c) $\Delta H^\circ = -23,60 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = 5,90 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$

35. (b) 0,143 M

36. (b) $A = -0,414 \text{ V}$, $B = 0,059 16 \text{ V}$ (c) $\text{Hg} \rightarrow \text{Pt}$

37. $9,6 \times 10^{-7}$

38. $7,1 \times 10^{14}$

39. 0,76

40. $7,5 \times 10^{-8}$

42. (c) 0,317 V

43. -0,041 V

44. -0,268 V

45. -0,036 V

46. $7,2 \times 10^{-4}$

47. -0,447 V

48. (a) $[\text{Ox}] = 3,82 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Red}] = 1,88 \times 10^{-5} \text{ M}$

(b) $[\text{S}^-] = [\text{Ox}]$, $[\text{S}] = [\text{Red}]$ (c) -0,092 V

Capítulo 14

1. (b) 0,044 V

2. (a) 0,326 V (b) 0,086 V (c) 0,019 V (d) -0,021 V

(e) 0,021 V

3. 0,684 V

4. 0,627

5. 0,243 V

6. (c) 0,068 V

8. 0,481 V; -0,039 V

9. 3×10^{21}

10. (a) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ (b) 1×10^{11} (c) 6×10^{10}

11. $[\text{CN}^-] = 0,847 \text{ mM}$; $[\text{KOH}] = 0,296 \text{ M}$

12. Figura 13-4

14. esquerdo

15. (a) 42,4 s (b) 208 s

16. (a) $3,2 \times 10^{13}$ (b) 8% (c) 49,0, 8%

18. (c) $\text{HCl } 0,1 \text{ M} | \text{KCl } 1 \text{ mM}$, 93,6 mV; $\text{HCl } 0,1 \text{ M} | \text{KCl } 4 \text{ M}$, 4,7 mV

21. 10,67

22. hidrogenotartarato de potássio e hidrogenoftalato de potássio

24. +0,10 unidade de pH

25. (a) 274 mV (b) 285 mV

26. pH = 5,686; coeficiente angular = -57,17₃ mV/unidade de pH; coeficiente angular teórico = -58,17 mV/unidade de pH; $\beta = 0,983$

27. (b) 0,465 (c) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 0,0268 \text{ m}$ and $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 0,0196 \text{ m}$
 29. Quanto menor $K_{\text{A},\text{X}}^{\text{Pot}}$, melhor.
 33. (a) $-0,407 \text{ V}$ (b) $1,55 \times 10^{-2} \text{ M}$ (c) $1,52 \times 10^{-2} \text{ M}$
 34. $+0,0296 \text{ V}$
 35. $0,211 \text{ mg/L}$
 36. Grupo 1: K^+ ; Grupo 2: Sr^{2+} e Ba^{2+} ; $[\text{K}^+] \approx 100[\text{Li}^+]$
 37. $3,8 \times 10^{-9} \text{ M}$
 38. (a) $E = 51,10 (\pm 0,24) + 28,14 (\pm 0,085) \log[\text{Ca}^{2+}]$ ($s_y = 0,27$)
 (b) $0,951$ (c) $2,43 (\pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ M}$
 39. $-0,331 \text{ V}$
 40. $3,0 \times 10^{-5} \text{ M}$
 41. (a) $0,36 \pm 0,15 \text{ ppm}$ (b) Há muito padrão adicionado.
 42. $\log K_{\text{Na}^+,\text{Mg}^{2+}}^{\text{Pot}} = -8,09, -8,15$; $\log K_{\text{Na}^+,\text{K}^+}^{\text{Pot}} = -4,87, -4,87$
 43. Erro em $\text{Na}^+ = 0,25\%$, erro em $\text{Ca}^{2+} = 2,5\%$
 44. $E = 120,2 + 28,80 \log([\text{Ca}^{2+}] + 6,0 \times 10^{-4} [\text{Mg}^{2+}])$
 47. (a) $1,13 \times 10^{-4}$ (b) $4,8 \times 10^4$

Capítulo 15

1. (d) $0,490, 0,526, 0,626, 0,99, 1,36, 1,42, 1,46 \text{ V}$
 2. (d) $1,58, 1,50, 1,40, 0,733, 0,065, 0,005, -0,036 \text{ V}$
 3. (d) $-0,120, -0,102, -0,052, 0,21, 0,48, 0,53 \text{ V}$
 4. (b) $0,570, 0,307, 0,184 \text{ V}$
 5. (d) $-0,143, -0,102, -0,061, 0,096, 0,408, 0,450$
 6. ácido difenilaminossulfônico: incolor \rightarrow vermelho-violeta;
 ácido difenilbenzidinassulfônico: incolor \rightarrow violeta; tris-(2,2'-bipiridina) de ferro: vermelho \rightarrow azul-pálido;
 ferroína: vermelho \rightarrow azul-pálido
 7. não
 13. (a) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 (b) $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$
 (c) $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$
 14. $0,01129 \text{ M}$
 15. $0,5864 \text{ M}$
 16. (a) Esquema 1: $6\text{H}^+ + 2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
 Esquema 2: $6\text{H}^+ + 2\text{MnO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
 (b) Esquema 1: $25,43 \text{ mL}$; Esquema 2: $42,38 \text{ mL}$
 17. $3,826 \text{ mM}$
 18. $41,9\% \text{ m/m}$
 19. $78,67\% \text{ m/m}$
 20. número de oxidação = $3,761$; $217 \mu\text{g/g}$
 21. (a) $0,02034 \text{ M}$ (b) $0,1257 \text{ g}$ (c) $0,01982 \text{ M}$
 24. iodometria
 25. (a) $1,433 \text{ mmol}$ (b) $0,07609 \text{ M}$ (c) $12,8\% \text{ m/m}$
 (d) Não adicione goma de amido até um pouco antes do ponto final.
 26. $11,43\% \text{ m/m}$; um pouco antes do ponto final
 27. $0,007744 \text{ M}$; um pouco antes do ponto final
 28. (a) 7×10^2 (b) $1,0$ (c) $0,34 \text{ g/L}$
 29. número de mols de $\text{NH}_3 = 2(\text{número de mols iniciais de } \text{H}_2\text{SO}_4) - \text{número de mols de tiosulfato}$
 30. (a) não, não (b) $\text{I}_3^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
 (c) $5,079 \times 10^{-3} \text{ M}$, $406,6 \text{ mg/L}$ (d) não: $t_{\text{calculado}} = 2,56 < t_{\text{tabelado}} = 2,776$
 31. $5,730 \text{ mg}$
 32. (a) $0,125$ (b) $6,875 \pm 0,038$
 34. (a) $0,1915 \text{ mmol}$ (b) $2,80$ (c) $0,20$ (d) $0,1413$, a diferença é o erro experimental
 35. Estado de oxidação do Bi = $+3,2000 (\pm 0,0033)$

Estado de oxidação do Cu = $+2,2001 (\pm 0,0046)$
 fórmula = $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8,4001} (\pm 0,0057)$

Capítulo 16

1. A diferença é devido a sobretensão.
 2. $2,68 \text{ h}$
 3. $-1,2288 \text{ V}$
 4. (a) $-1,906 \text{ V}$ (b) $0,20 \text{ V}$ (c) $-2,71 \text{ V}$ (d) $-2,82 \text{ V}$
 5. V_2
 6. (a) $6,64 \times 10^3 \text{ J}$ (b) $0,0124 \text{ g/h}$
 9. anodo, $54,77\% \text{ m/m}$
 10. $-0,619 \text{ V}$, negativo
 11. $-0,744 \text{ V}$
 12. 94%
 15. (a) $5,2 \times 10^{-9} \text{ mol}$ (b) $0,00026 \text{ mL}$
 16. (a) $5,32 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (b) $2,66 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (c) $5,32 \times 10^{-3} \text{ M}$
 17. $151 \mu\text{g/mL}$
 18. (a) densidade de corrente = $1,00 \times 10^2 \text{ A/m}^2$, sobretensão = $0,85 \text{ V}$
 (b) $-0,036 \text{ V}$ (c) $1,160 \text{ V}$ (d) $-2,57 \text{ V}$
 19. $96486,67 \pm 0,28 \text{ C/mol}$
 20. (a) $\text{H}_2\text{SO}_3 < \text{pH } 1,86$; $\text{pH } 1,86 < \text{HSO}_3^- < \text{pH } 7,17$; $\text{SO}_3^{2-} > \text{pH } 7,17$
 (b) catodo: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}^-$; anodo: $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$
 (c) $\text{I}_3^- + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$
 $\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 3\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (d) $3,64 \text{ mM}$
 21. (a) $B = c$; $C = x$; $D = n$
 $o + A = 2B \Rightarrow o + A = 2c \Rightarrow A = 2c - o$
 $h + 2A = 3D + E \Rightarrow h + 2(2c - o) = 3n + E \Rightarrow$
 $E = h + 4c - 2o - 3n$
 $F = E - C = h + 4c - 2o - 3n - c = h - c/2 + o - 3n$
 (b) $F/4$ (c) $2,223 \times 10^{-8} \text{ mol}$ (d) $52,7 \text{ mg de O}_2/\text{L}$ (e) $2,26 \times 10^{-4} \text{ M}$
 23. (e) $321 \mu\text{C}$
 24. $15 \mu\text{m}$, $7,8 \times 10^2 \text{ A/m}^2$
 27. $0,12\%$
 28. $0,096 \text{ mM}$
 30. (a) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ (b) $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ (c) 313 ppb
 31. As alturas relativas dos picos são $1, 1,56$, e $1,98$. Fe(III) em água do mar = $1,0 \times 10^2 \text{ pM}$
 32. Pico B: $\text{RNHOH} \rightarrow \text{RNO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; pico C: $\text{RNO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{RNHOH}$. Não havia nenhum RNO presente antes da varredura inicial.
 33. $7,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

Capítulo 17

1. (a) duplicar (b) repartir igualmente (c) duplicar
 2. (a) 184 kJ/mol (b) 299 kJ/mol
 3. $5,33 \times 10^{14} \text{ Hz}$, $1,78 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $3,53 \times 10^{-19} \text{ J/fóton}$, 213 kJ/mol
 4. rotação, vibração, excitação eletrônica, excitação eletrônica e quebra de ligação
 5. $\nu = 5,0884910$ e $5,0833358 \times 10^{14} \text{ Hz}$, $\lambda = 588,98554$ e $589,58286 \text{ nm}$, $\tilde{\nu} = 1,6978345$ e $1,6961144 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
 9.

Curva	Pico de absorção (nm)	Cor prevista (Tabela 17-1)	Cor observada
A	760	verde	verde
B	700	verde	verde-azul
C	600	azul	azul
D	530	violeta	violeta
E	500	vermelho ou vermelho púrpura	vermelho
F	410	verde-amarelo	amarelo

11. $3,56 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 12. violeta-azul
 13. $2,19 \times 10^{-4} \text{ M}$
 14. (a) 325 nm: $T = 0,90$, $A = 0,045$; 300 nm: $T = 0,061$, $A = 1,22$
 (b) 2,0% (c) $T_{\text{inverno}} = 0,142$; $T_{\text{verão}} = 0,095$; 49%
 15. a neocuproína mascara o Cu(I)
 16. (a) $6,97 \times 10^{-5} \text{ M}$ (b) $6,97 \times 10^{-4} \text{ M}$ (c) 1,02 mg
 17. sim
 18. (a) $7,87 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (b) $1,98 \times 10^{-6} \text{ M}$
 19. (a) $4,97 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (b) 4,69 μg
 20. (b) $2,33 \times 10^{-7} \text{ mol de Fe(III)}$ (c) $5,83 \times 10^{-5} \text{ M}$
 21. ponto de equivalência teórico = 13,3 μL ; ponto final observado = 12,2 μL = 1,83 Ga/transferrina. O Ga parece não se ligar na ausência de oxalato.
 22. (a) ponto final = 21,4 μL , 2,29 mmol de Au(0)/g (b) 1,24 mmol de $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S/g}$ (c) 1,52 mmol de Au(I)/g, razão molar Au(I): $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$ = 1,23
 23. $\Delta E(S_1 - T_1) = 36 \text{ kJ/mol}$
 27. comprimento de onda: absorção < fluorescência < fosforescência
 28. O espectro de excitação se assemelha ao espectro de absorção.
 29. A fluorescência é proporcional a concentração até 5 μM (com 5%); sim.
 30. $3,56 (\pm 0,07) \times 10^{-4} \text{ \% m/m}$; intervalo de confiança: $3,56 (\pm 0,22) \times 10^{-4} \text{ \% m/m}$

Capítulo 18

1. $[\text{X}] = 8,03 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Y}] = 2,62 \times 10^{-4} \text{ M}$
 2. $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1,78 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{MnO}_4^-] = 8,36 \times 10^{-5} \text{ M}$
 5. $[\text{A}] = 9,11 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{B}] = 4,68 \times 10^{-3} \text{ M}$
 6. $[\text{TB}] = 1,22 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{STB}] = 9,30 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{MTB}] = 1,32 \times 10^{-5} \text{ M}$
 7. $[p\text{-xileno}] = 0,062 \text{ 7 M}$; $[m\text{-xileno}] = 0,079 \text{ 5 M}$;
 $[o\text{-xileno}] = 0,075 \text{ 9 M}$; $[\text{etilbenzeno}] = 0,076 \text{ 1 M}$
 8. $[\text{In}^-] = 0,794 \text{ }\mu\text{M}$, $[\text{HIn}] = 0,436 \text{ }\mu\text{M}$, $\text{p}K_a = 4,00$
 9. (f) $[\text{CO}_2(aq)] = 3,0 \text{ }\mu\text{M}$ (g) $\mu \approx 10^{-4} \text{ M}$, sim
 10. $K = 4,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$, $S = 0,29$ até 0,84
 11. (a) $K = (4,3 \pm 0,8) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ (b) fração de estradiol ligado = 0,21 e 0,77
 12. (b) $K = 0,464$, $\epsilon = 1,074 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 13. (b) $K = 0,464$, $\epsilon = 1,073 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 14. (a) 1:1 (b) K não pode ser muito grande (c) para manter a força iônica constante
 15. O (alaranjado de xilenol) $_2\text{Zr}_3$ tem uma fração molar de alaranjado de xilenol igual a 0,4
 17. sim
 22. $\text{p}K_a \approx 10,8$
 23. (b) $N_{\text{méd}} = 55,9$ (c) $[\text{M}] = 0,227 \text{ mM}$; $\bar{Q} = 0,881$ molécula por micela (d) $P_0 = 0,414$; $P_1 = 0,365$; $P_2 = 0,161$

Capítulo 19

3. D_2 , globar de carbeto de silício
 9. (a) $2,38 \times 10^3 \text{ linhas/cm}$ (b) 143
 11. (a) $1,7 \times 10^4$ (b) 0,05 nm (c) $5,9 \times 10^4$ (d) 0,000 43°, 0,013°
 12. (a) $T = 0,036 \text{ 4}$, $A = 1,439$ (b) 0,002 3% (c) 0,000 022, 0,000 22
 13. 0,124 2 mm
 14. 77 K: $1,99 \text{ W/m}^2$; 298 K: 447 W/m^2
 15. (a) $M_1 = 8,79 \times 10^9 \text{ W/m}^3$ em 2,00 μm ; $M_1 = 1,164 \times 10^9 \text{ W/m}^3$ em 10,00 μm (b) $1,8 \times 10^2 \text{ W/m}^2$ (c) $2,3 \times 10^1 \text{ W/m}^2$
 (d) $M_{2,00 \mu\text{m}}/M_{10,00 \text{ mm}} = 7,55$ em 1 000 K; $M_{2,00 \mu\text{m}}/M_{10,00 \text{ mm}} = 3,17 \times 10^{-22}$ em 100 K
 16. $2,51 \times 10^{-6}$
 17. (a) 34° (b) 0°


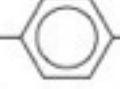

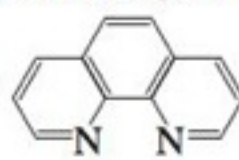
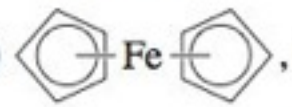
19. $\theta_{\text{crítico}}(\text{solvente/silica}) = 76,7^\circ$, $\theta_{\text{crítico}}(\text{silica/ar}) = 43,2^\circ$.
 A reflexão total é devido a interface sílica/ar.

22. (a) 80,7° (b) 0,955
 23. (a) 61,04° (b) 51,06°
 24. $n_{\text{prisma}} > \sqrt{2}$
 25. (b) 76° (c) 0,020
 26. (a) 0,964 (b) 343 nm, $5,83 \times 10^{14} \text{ Hz}$
 27. (b) azul
 28. (a) $\pm 2 \text{ cm}$ (c) $0,5 \text{ cm}^{-1}$ (d) 2,5 μm
 33. 7
 35. [em ciclos, S/R previsto] em 1000, 60,0 (observada); em 300, 32,9; em 100, 19,0; em 1, 1,90

Capítulo 20

12. Pb: $1,2 \pm 0,2$; Tl: $0,005 \pm 0,001$; Cd: $0,04 \pm 0,01$; Zn: $2,0 \pm 0,3$;
 Al: $7 (\pm 2) \times 10^1 \text{ ng/cm}^2$
 13. 589,3 nm
 14. 0,025
 15. Na: 0,003₈ nm; Hg: 0,000 5₆ nm
 16. (a) 283,0 kJ/mol (b) $3,67 \times 10^{-6}$ (c) +8,4% (d) $1,03 \times 10^{-2}$
 17. comprimento de onda (nm): 591 328 154
 N^*/N_0 em 2 600 K na chama: $2,6 \times 10^{-4}$ $1,4 \times 10^{-7}$ $1,8 \times 10^{-16}$
 N^*/N_0 em 6 000 K no plasma: $5,2 \times 10^{-2}$ $2,0 \times 10^{-3}$ $1,2 \times 10^{-7}$
 19. 20 GW/cm², 5 ng
 21. $0,429 \pm 0,012 \text{ \% m/m}$
 22. (a) 7,49 $\mu\text{g/mL}$ (b) 25,6 $\mu\text{g/mL}$
 23. $17,4 \pm 0,3 \text{ }\mu\text{g/mL}$
 24. (a) O CsCl inibe a ionização do Sn. (b) $m = 0,782 \pm 0,019$;
 $b = 0,86 \pm 1,56$; $R^2 = 0,997$. (c) A melhor escolha de comprimento de onda é 189,927 nm, onde existe pouca interferência. Em 235,485 nm, há interferência do Fe, Cu, Mn, Zn, Cr e, talvez, Mg. (d) limite de detecção = 9 $\mu\text{g/L}$; limite de quantificação = 31 $\mu\text{g/L}$. (e) 0,8 mg/kg.
 25. Ti/transferrina = 2,05

Capítulo 21

3. 1 Da = $1,660 \text{ 54} \times 10^{-24} \text{ g}$, 83,5 ($\pm 2,3$) fg
 4. 58,5₁ a partir do espectro do texto
 5. $1,5 \times 10^4$, sim
 6. $\sim 3 \text{ 100}$
 7. $2,0 \times 10^6$, $3,4 \times 10^6$
 8. $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$
 9. $^{31}\text{P}^+ = 30,973 \text{ 21}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+ = 30,994 \text{ 47}$, $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+ = 31,005 \text{ 25}$
 10. 1: 1,946; 0,946 3
 11. 1: 8,05; 16,20
 12. (a) 4 (b) 6 (c) $1\frac{1}{2}$
 13. (a)  Cl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$: $M^{++} = 112$
 (b)  Cl, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$: $M^{++} = 146$
 (c)  NH₂, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$: $M^{++} = 93$
 (d) $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$: $M^{++} = 228$ (e) CH_2Br_2 : $M^{++} = 172$
 (f) , 1,10-fenantrolina, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$: $M^{++} = 180$
 (g) , ferroceno, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$: $M^{++} = 186$
 14. $M^{++} = 206$, $\text{CH}^{79}\text{Br}_2^{35}\text{Cl}$

16. (a) massa de $p^+ + e^- =$ massa de ^1H (b) massa de $p^+ + n + e^- = 2,016\,489\,963\text{ Da}$; massa de $^2\text{H} = 2,014\,10\text{ Da}$ (c) $2,15 \times 10^8\text{ kJ/mol}$ (d) $1,31 \times 10^3\text{ kJ/mol}$ (e) 5×10^5
17. 0,342 7: 1: 0,972 8: 0,315 4
18. (massa, intensidade): (84, 1) (85, 0,152) (86, 0,108) (87, 0,010 3) (88, 0,003 62) (89, 0,000 171) (90, 0,000 037)
20. $4,39 \times 10^4\text{ m/s}$; $45,6\text{ }\mu\text{s}$; $2,20 \times 10^4\text{ espectros/s}$; $1,56 \times 10^4\text{ espectros/s}$
22. (a) 93 m (b) 93 km
27. (a) modo íon negativo, solução neutra (b) 14,32
28. $n_A = 12$ e $n_I = 20$; a massa molecular média (desprezando-se o pico G) é 15 126 Da
29. carga = 4; massa molecular = 7 848,48 Da
30. 37:3: $[\text{MNH}_4]^+ = \text{C}_{37}\text{H}_{72}\text{ON}$ $[\text{MH}]^+ = \text{C}_{37}\text{H}_{69}\text{O}$
M+1: 41,2% previsto 40,8% previsto
35,8% observado 23,0% observado
M+2: 7,9% previsto 7,9% previsto
7,0% observado 8,0% observado
37:2: $[\text{MNH}_4]^+ = \text{C}_{37}\text{H}_{74}\text{ON}$ $[\text{MH}]^+ = \text{C}_{37}\text{H}_{71}\text{O}$
M+1: 41,3% previsto 40,8% previsto
40,8% observado 33,4% observado
M+2: 7,9% previsto 7,9% previsto
3,7% observado 8,4% observado
32. (d) $7,63\text{ }\mu\text{mol V/g}$

Capítulo 22

1. três
2. 3
3. (a) AlY^- é um ânion, mas AlL_3 é neutro (b) cátion hidrofóbico
7. (a) 0,080 M (b) 0,50
8. 0,088
9. (c) 4,5 (d) maior
11. (a) 0,16 M em benzeno (b) $2 \times 10^{-6}\text{ M}$ em benzeno
12. 2 unidades de pH
13. (a) $2,6 \times 10^4$ em pH 1 e $2,6 \times 10^{10}$ em pH 4 (b) $3,8 \times 10^{-4}$
15. n : 1 2 3 4 5 6 10
fração extraída: 0,667 0,750 0,784 0,802 0,814 0,822 0,838
 $q_{\text{limite}} = 0,865$; 95% de q_{limite} é atingido em 6 extrações
16. 1-C, 2-D, 3-A, 4-E, 5-B
19. (a) 17,4 cm/min (b) 0,592 min (c) 6,51 min
20. (a) 13,9 m/min, 3,00 mL/min (b) $k' = 7,02$, fração de tempo = 0,875 (c) 295
21. (a) 40 cm de comprimento \times 4,25 cm de diâmetro (b) 5,5 mL/min (c) 1,11 cm/min para ambos
22. (a) 2,0 (b) 0,33 (c) 20
23. 19 cm/min
24. 0,6, 6
25. $k' = 3,59$, $K = 4,69$
26. 603, 0,854
27. (a) $1,26 \times 10^4$ (b) $40\text{ }\mu\text{m}$ (c) 0,72
28. (a) 1 (b) 2 (c) 1 (d) nenhuma (e) B (f) B (g) 1,25
30. 0,1 mm
33. 33 mL/min
37. 2,65 mm
38. (a) $1,1 \times 10^2$ (b) 0,89 mm
39. (a) $4,1 \times 10^3$ (b) Equação 22-28: $N = 7,72 \times 10^3$; Equação 22-29: $N = 7,75 \times 10^3$
40. resolução = 0,83
41. 10,4 mL
42. 110 s^2 , 43 s^2 , 26,9 s
43. $1,3 \times 10^3$

44. (a) $\gamma = 1,01$, $N = 640\,000$; $\gamma = 1,05$, $N = 25\,600$; $\gamma = 1,10$, $N = 6\,400$
45. (a) $k = 11,25$, 11,45 (b) 1,018 (c) 1,017 (d) C_6HF_5 : 60.800 pratos, altura = 0,493 mm; C_6H_6 : 66 000 pratos, altura = 0,455 mm (e) C_6HF_5 : 55 700 pratos, C_6H_6 : 48 800 (f) 0,96 (g) 0,97

Capítulo 23

8. (a) hexano < butanol < benzeno < 2-pentanona < heptano < octano (b) hexano < heptano < butanol < benzeno < 2-pentanona < octano (c) hexano < heptano < octano < benzeno < 2-pentanona < butanol
9. (a) 3, 1, 2, 4, 5, 6 (b) 3, 4, 1, 2, 5, 6 (c) 3, 4, 5, 6, 2, 1
10. (a) 4,7 min, 1,3 (b) 1,8
11. 836
12. $a = 1,69 \times 10^3\text{ K}$, $b = -3,36$, 27,1 min
17. (b) Injeções: 0,16 ng (coluna estreita), 56 ng (coluna larga)
18. Utilizar uma coluna mais estreita ou mais comprida, ou uma fase estacionária diferente.
19. (b) ar: 9,3 cm/s, 0,036 cm; H_2 : 17,6 cm/s, 0,051 (c) ar: 8 300; (c) H_2 : 5 900 (d) ar: 32 s; H_2 : 17 s (e) C_e torna-se desprezível
20. (a) 1,25₃ (c) 77,6 mM
21. 0,41 μM
22. 932
24. (d) não fumante: $78 \pm 5\text{ }\mu\text{g/L}$; não fumante cujos pais são fumantes: $192 \pm 6\text{ }\mu\text{g/L}$
25. $[\text{NO}_2] = 1,8\text{ }\mu\text{M}$; $[\text{NO}_3] = 384\text{ }\mu\text{M}$
26. (a) $A = 0$ (b) $B = 2D_m$
(c) $C = C_s + C_m = \frac{2k}{3(k+1)^2} \frac{d^2}{D_s} + \frac{1+6k+11k^2}{24(k+1)^2} \frac{r^2}{D_m}$
(d) $u_x(\text{ótima}) = \sqrt{\frac{B}{C}}$; $H_{\text{mín}} = 2\sqrt{B(C_s + C_m)}$
27. (a) 0,58, 1,9 (b) 0,058 mm, 0,19 mm (c) $3,0 \times 10^5$ (d) 4,0
28. $D_m = 3,0 \times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$, $D_s = 5,0 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$
29. (b) limite $m = KV_f C_o$ (c) 0,69%, 41%
30. (a) 6 (b) 350 (c) 350, 315, 280, 245, 210 = M^+ , $(\text{M-Cl})^+$, $(\text{M-2Cl})^+$, $(\text{M-3Cl})^+$, $(\text{M-4Cl})^+$, $(\text{M-5Cl})^+$ (d) Para 5 átomos de Cl, abundâncias relativas previstas = 62,5 : 100 : 64,0 : 20,4 : 3,3 : 0,2. Para 4 átomos de Cl, abundâncias = 78,2 : 100 : 48,0 : 10,2 : 0,8. Para 3 átomos de Cl, abundâncias = 100 : 95,9 : 30,7 : 3,3. Para 2 átomos de Cl, abundâncias = 100 : 64,0 : 10,2.

Capítulo 24

1. (b) gradiente de pressão (= gradiente de densidade)
5. (a) L = 33, 17, 10, 5 cm
6. 0,14 min, 0,30 min
11. (a) 1.560 para o enantiômero L e 1.310 para o enantiômero D (b) 1,25 (c) 1,35
12. (a) 18 (b) 10
13. (a) cromatografia de fase reversa ligada (b) cromatografia de fase normal ligada (c) cromatografia iônica ou de troca iônica (d) cromatografia de exclusão molecular (e) cromatografia de troca iônica (f) cromatografia de exclusão molecular
14. $0,27\text{ m}^2$
15. (a) seriam menores (b) amina
16. (a) 1,76 mm/s (b) 3,51 (c) 192 000, 22,9 μm (d) 0,59 (e) $\alpha = 1,006_6$, $\gamma = 1,005_2$ (f) $5,9_2 \times 10^5$, 13,6 m (g) diminuir o fluxo ou mudar o solvente (h) 0,91
17. (a) O (R)-gimatecano seria eluído em 6,96 min a partir da fase estacionária (R,R) e 6,10 min a partir da fase estacionária (S,S). (b) O (R)-gimatecano em 6,96 min está escondido em baixo da cauda do (S)-gimatecano (c) $\alpha = 1,25_8$, $\gamma = 1,14_1$ (d) 2,91 (melhor do que a separação em nível de linha de base)

18. 126 mm
20. (a) $t_m = 0,38$ min para a coluna A e 0,26 min para a coluna B
(d) $k' = 1,3$ para a β -D-glucuronida de morfina e 3,3 para a morfina (e) 6,2
21. (b) 5,8 W
22. (a) $m/z = 304$ é BH^+ (cocaína protonada em N)
(b) perda de $C_6H_5CO_2H$ (e) grupo fenila
23. (a) $m/z = 234$ é MH^+ , $m/z = 84$ é $C_5H_{10}N^+$ (b) $237 \rightarrow 84$
24. (c) 1,1 min para ambas
32. 27,8 min previsto, 20,2 min observado
33. (a) ~36 min (b) 43,0 min usando pontos de $\Phi = 0,35$ até 0,6
34. (b) entre B e F: 30% de metanol/8% de tetraidrofurano/62% de tampão; entre F e C: 10% de metanol/24% de tetraidrofurano/66% de tampão
35. D: 25% de acetonitrila/30% de metanol/45% de tampão; E: 25% de acetonitrila/20% de tetraidrofurano/55% de tampão; F: 30% de metanol/20% de tetraidrofurano/50% de tampão; G: 16,7% de acetonitrila/20% de metanol/13,3% de tetraidrofurano/50% de tampão
36. 38%
37. (a) menor (b) maior
38. (a) $\Delta t/t_G = 0,32 > 0,25 \Rightarrow$ eluição com gradiente (b) 40 a 70% de acetonitrila em 60 min
39. (a) Mude a força do solvente, a temperatura ou o pH. Use um solvente diferente ou um tipo diferente de fase estacionária. (b) vazão mais lenta, temperatura diferente, coluna maior ou tamanho de partícula menor
40. (a) ~29 min (b) $k^* = 12,9$, $F = 4,7$ mL/min, $m = 4,7$ mg, $t_G = 11,5$ min

Capítulo 25

6. 38–75 μ m; 200/400 mesh
8. (a) 30 (b) 3,3 (c) aumenta
9. carga do cátion = 0,002 02 M, carga do ânion = -0,001 59 M; ambas concentrações são inexatas ou algum material iônico não foi detectado.
13. (b) 29 ng/mL
15. (a) $3,8 \times 10^2$ h (b) 8,0 mA, 0,16 A
17. (b) 10 μ m
18. (a) 40,2 mL (b) 0,53
19. 0,16
20. (a) 2 000 Da (b) 300 Da
21. (a) 5,7 mL (b) 11,5 mL (c) Os solutos têm que estar adsorvidos.
22. 320 000
28. (a) 0,167 mm (b) 0,016 s (c) 0,000 40 s (d) 0,064 s
31. (a) $1,15 \times 10^4$ Pa (b) 1,17 m de altura (não é possível), de modo a usar uma pressão de 11,5 kPa = 0,114 atm.
32. (a) 29,5 fmol (b) $3,00 \times 10^3$ V
33. $9,2 \times 10^4$ pratos, $4,1 \times 10^3$ pratos (As minhas medidas são cerca de 1/3 menores do que os valores marcados na figura da fonte original.)
34. (a) maleato (b) o fumarato é eluído primeiro (c) o maleato é eluído primeiro
35. (a) pH 2: 920 s; pH 12: 150 s (b) pH 2: nunca; pH 12: 180 s
36. (a) $t_{120 \text{ kV}}/t_{28 \text{ kV}} = 4,3$ (razão observada = 3,9) (b) $N_{120 \text{ kV}}/N_{28 \text{ kV}} = 4,3$ (c) $\sigma_{120 \text{ kV}}/\sigma_{28 \text{ kV}} = 0,48$ (d) O aumento do potencial diminui o tempo de migração, dando bandas com menos tempo para espalhar por difusão.
38. $1,3_5 \times 10^4$ pratos, 30 μ m
39. 20,5 min
40. cadeia leve = 17,300 Da, cadeia pesada = 23,500 Da
41. $z_0 = -3,28$
42. $2,0 \times 10^5$ pratos
43. tiamina < (niacinamida + riboflavina) < niacina; a tiamina é mais solúvel.
44. O ciclobarbitol e o tiopental se separam, cada um deles, em dois picos porque cada um tem um átomo de carbono quiral.
46. 5,55
48. (d) $N_{\text{obs}} = 1,45 \times 10^5$, $N_{\text{teoria}} = 2,06 \times 10^5$ (e) 1,6

Capítulo 26

10. 0,022 86 M
11. 1,94% m/m
12. 225,3 g/mol
13. 0,085 38 g
14. 50,79% m/m
15. 0,191 4 g de carbonato de cálcio, 0,107 3 g de óxido de cálcio
16. 104,1 ppm
17. 7,22 mL
18. 0,339 g
19. (a) 19,98%
20. (a) 5,5 mg/100 mL (b) 5,834 mg, sim
21. 14,5 % m/m de K_2CO_3 , 14,6 % m/m de NH_4Cl
22. 40,4% m/m
23. 22,65% m/m
24. (a) 40,05% m/m (b) 39%
25. (a) 1,82 (b) $Y_2O_2(OH)Cl$ ou $Y_2O(OH)_4$
26. (a) 0,854 976 (b) 0,856 3 (d) $0,856 \pm 0,008$, $0,86 \pm 0,08$
27. (b) 0,204 ($\pm 0,004$)
33. 11,69 mg de CO_2 , 2,051 mg H_2O
34. $C_8H_7NO_2SBrCl + 9\frac{1}{4} O_2 \rightarrow 8CO_2 + \frac{5}{2}H_2O + \frac{1}{2}N_2 + SO_2 + HBr + HCl$
35. $C_4H_9NO_2$
36. 10,5% m/m
37. $C_8H_{9,06} \pm 0,17 N_{0,997} \pm 0,010$
38. 12,4% m/m
39. (a) 95% de confiança: $10,16_0 \pm 1,93_6 \mu\text{mol Cl}^-$ (Experimento 1), $10,77_0 \pm 2,29_3 \mu\text{mol Cl}^-$ (Experimento 2) (b) a diferença não é significativa (c) 24,2₉₅ mg de $BaSO_4$ (d) 4,35%
41. (a) 13,08 (b) 8,04 (c) 2,53
42. $[Ag^+] = 9,1 \times 10^{-9} M$; $Q = [Ag^+][Cl^-] = 2,8 \times 10^{-10} > K_{ps}$ para $AgCl$
43. (a) 6,06 (b) 3,94 (c) 2,69
44. $[AgCl(aq)] = 370$ nM, $[AgBr(aq)] = 20$ nM, $[AgI(aq)] = 0,33$ nM
45. 56,28% m/m
46. $V_{e1} = 18,76$ mL, $V_{e2} = 37,52$ mL
47. $V_X = V_M^0(C_M^0 - [M^+] + [X^-]) / (C_X^0 + [M^+] - [X^-])$
52. negativa
54. 947 mg

Capítulo 27

3. (a) 5% (b) 2,6%
4. 1,0 g
5. 120/170 mesh
6. $10^4 \pm 0,99\%$
7. (a) 15,8 (b) 1,647 (c) 474 – 526
8. 95%: 8; 90%: 6
9. (a) 5,0 g (b) 7
10. $0,34 \pm 0,14$ pg
11. (a) Na_2CO_3 : 4,47 μ g, $8,94 \times 10^5$ partículas; K_2CO_3 : 4,29 μ g, $2,24 \times 10^7$ partículas (b) $2,33 \times 10^4$ (c) Na_2CO_3 : 3,28%; K_2CO_3 : 0,131%
12. Zn, Fe, Co, Al
13. evita uma possível explosão
19. (a) 53
20. 64,90% m/m

A

Ablação, 529
 Abscissa, 16
 Absorbância, 91, 422, 476
 medindo a, 425
 ultravioleta, padrão de calibração para, 485
 Absorção, 40, 724
 atômica, 513
 espectro, 424
 Absortividade molar, 423
 Acidez, 229
 Ácido(s)
 carboxilatos, 141
 carboxílicos, 141
 conjugado, 135, 180
 de Brønsted-Lowry, 134
 de Lewis, 132, 251
 dipróticos, 197
 cálculos, 204
 forma intermediária, cálculo simplificado, 202
 etilenodiaminotetracético. *Veja* EDTA
 fluorídrico, comportamento estranho do, 140
 fólico, 31
 força dos, 139
 fortes, 138, 172
 fracos, 140
 problema típico, 176
 nucleico(s)
 peptídico, 497
 sintéticos, 462
 para a dissolução de, 755
 perclórico, 759
 polipróticos, 206
 próticos, 134
 Acumulação
 agente de, 725
 processo de, 725
 Adição, 55, 60
 -padrão, 112, 113
 com eletrodos íon-seletivos, 352
 Adsorção, 40, 724
 indicador de, 740
 Aduto, 132
 Aerossol, 41, 516
 Afinidade, cromatografia de, 694
 Agente(s)
 de acumulação, 725
 de complexação auxiliares, 261
 de mascaramento, 269, 725
 de transferência de fase, 581
 dessecantes, eficiência de, 44
 oxidante, 298, 363
 precipitantes, 721
 reduzidor, 298, 363
 Água
 autoprotólise da, 137
 deionizada, 684
 dureza da, 268
 -mãe, 42
 massa específica da, 45
 pura
 a 25°C, pH da, 157
 concentração de OH⁻ e OH⁻ em, 137
 existe, 138
 -régia, 755
 Alanina, 211
 Alaranjado
 de etila, 234
 de metila, 234
 de xilenol, 265
 Alargamento
 da banda antes e depois da coluna, 594
 devido à pressão, 523

fora da coluna, 593
 Alcalinidade, 229
 α_{rel} , qual o significado, 255
 Algarismos significativos, 54
 na aritmética, 55
 na média, 74
 no desvio-padrão, 74
 regra geral para, 62
 Alíquotas, 748
 Almofariz, 753
 Alternador de feixe, 477
 Alternância do feixe, 506
 Altura do prato, 591
 Amálgama, 371
 Amarelo de alizarina, 234
 Aminas, 141
 Aminoácidos
 constantes de dissociação ácida de, 198
 hidrofílicos, 196
 hidrofóbicos, 196
 Amônia, uma solução de, 161
 Amostra(s)
 ácidos para a dissolução de, 755
 cegas, 105
 direta de sólidos, 518
 injeção da, 616
 para análise, dissolvendo as, 753
 para controle de qualidade, 105
 para testes de desempenho, 105
 por ablação a *laser*, 529
 preparação de, técnicas, 759
 preparo de, 626, 747-769
 representativa, 747
 tamanho da, 751
 Amostragem(ns)
 estatísticas de, 749
 variância de, origem, 749
 Ampères, 14, 299
 Amperometria, 394
 Análise(s)
 da demanda de oxigênio, 375
 de carbono presente no meio ambiente, 375
 de nitrogênio pelo método de Kjeldahl, 236, 237
 de traços, 25
 direta em tempo real, 567
 eletrogravimétricas, 390
 gravimétrica(s)
 cálculos estequiométricos para, 22
 exemplos, 720
 por combustão, 730
 representativas, 721
 iodométrica de supercondutores de alta temperatura, 376
 por combustão, 720, 729
 na atualidade, 730
 por esgotamento, 404
 por injeção de fluxo, 447, 456
 por remoção, 404
 química de supercondutores de alta temperatura, 362
 termogravimétrica, 726
 volumétrica, 23
 Analito, 23, 24
 ajuste do estado de oxidação do, 369
 livre, 344
 Anéis, 547
 Anfiprótica, 201
 Anidro, 20
 Ânion difásico, 286
 Anticorpo, 395, 460
 Antígeno, 460
 Antilogaritmo, 57
 Antropologia, um quebra-cabeça em, 512

Aprisionamento
 a frio, 619
 pelo solvente, 619
 Aproximações sucessivas, 203
 Aptâmeros, 460, 462
 Área
 para a curva normal de erro, 75
 sob uma curva gaussiana, 75
 Aritmética, algoritmos significativos na, 55
 Aspiração, 41
 Atividade, coeficiente de, 153
 Atmosfera iônica, 151
 Atomização, 515
 Autoabsorção, 529
 Autoprotólise, 136
 Autotitulação, 39
 Avaliação, 106
 Azul
 de bromotimol, 234
 de cresol, 234
 de timol, 234

B

Balança
 analítica, 33
 de braços longos e iguais, do século XIX, 34
 eletrônica, 33
 arranjo mecânico de uma, 35
 como funciona, 34
 de um prato, 34
 diagrama esquemático, 35
 eletrônica, como funciona, 34
 mecânica, como funciona, 34
 Balanceamento de
 equações redox, 822
 reações redox, 822
 Balanço
 de carga, 158, 159
 de massa, 159
 para o carbonato de cálcio em rios, 161
 quando a concentração total é conhecida, 160
 desconhecida, 160
 material, 159
 Balão
 de digestão Kjeldahl, 236
 volumétrico, 20
 classe A, tolerância, 39
 de vidro classe A, 40
 Bandas, formas
 assimétricas, 597
 simétrica, manutenção da, 652
 Barras de erro a um gráfico, 95
 Barreira semipermeável, 305
 Base(s)
 conjugada, 135, 180
 de Brønsted e Lowry, 134
 de Lewis, 132, 251
 diprótica, 197
 força, 139
 fortes, 138, 172
 fracas, 140
 problema de, 181
 poliprótica, 206
 próticos, 134
 Bateria de íon lítio, 297
 Belousov-Zhabotinskiim, reação de, 333
 Biossensores, 395, 447
 Bismuto de sódio, 370
 Bjerrum, gráfico de, 288, 289
 Boltzmann, distribuição, 521
 Bomba, 756
 de injeção, 653
 Branco
 de campo, 104

de método, 104
 para reagente, 104
 Brønsted-Lowry, ácidos e bases, 134
 Bureta, 23
 de classe A, tolerância de, 38
 leitura de uma, incerteza na, 61

C

Cadeia de custódia, 105
 Caderno de laboratório, 33
 Cadinho de Gooch, filtração com, 43
 CaF₂
 cristais do mineral, 283
 solubilidade, 282
 Calcinação, 42
 Cálculo(s)
 contendo mais de um tipo de operação aritmética, 61
 da massa específica da água, 46
 de constante de equilíbrio, 126
 de intervalo de confiança, 77
 estequiométricos para análise gravimétrica, 22
 gravimétrico, 23, 720
 exemplos, 726
 volumétricos, 25
 Calibração, 45
 curvas de, 91
 da resposta do detector para medidas de luminescência, 491
 de uma pipeta, 46
 de vidraria volumétrica, 44
 do eletrodo de vidro, 339
 verificação, 105
 Calmagita, 265
 Camada
 de ozônio, o buraco na, 419
 elétrica, dupla, 403
 Capilares, 582
 Carbonização
 seca, 757
 úmida, 757
 Carga(s)
 balanço de, 158
 escrevendo o, 159
 elétrica, 298
 Catalisadores de transferência de fase, 581
 Célula(s)
 eletroquímica, 304
 como sondas químicas, 315
 galvânicas, 297, 302
 simples, 303
 polarográfica com um eletrodo gotejante de mercúrio, 401
 Certificação de qualidade
 fundamentos, 103
 necessidade de, 102
 Chafariz de HCl, 139
 Chamada de cromatografia, 620
 Chamas, 516
 temperatura máxima de, 517
 Chuva ácida, 285
 Circuito elétrico, 302
 Clark, eletrodo de, 394
 para oxigênio, 395
 Cloreto estânico, 370
 Cloridrato de leucina, 197
 CO₂
 acidez de, 234
 de Keeling, determinações precisas de, 64
 eletrodo sensível a, 351
 indicadores de, 234
 Coeficiente
 angular, 88
 de atividade, 153, 278
 de compostos não iônicos, 156

- dos íons, 154
 - em um cálculo de ácido forte, 173
 - expoentes, 153
 - interpolação, 156
 - para soluções aquosas a 25°C, 155
 - uso, 157
 - de difusão, 590
 - de extinção, 423
 - de Fourier, 499
 - de fugacidade, 156
 - de partição, 577
 - de seletividade, 345, 681
 - para um eletrodo íon-seletivo, medida do, 345
 - usando, 346
 - de variação, 109
 - linear, 88
 - Cofator, 398
 - Colisão, dissociação ativada por, 557
 - Coloides, 723
 - Coluna(s)
 - alargamento fora da, 593
 - capilares, 582
 - com camada porosa, 607
 - de parede recoberta, 607
 - recoberta com um suporte, 607
 - vantagens, 596
 - cromatográfica em um *chip*, 617
 - de camada porosa, 607
 - de parede recoberta, 607
 - de retenção, 616
 - de sílica com estrutura monolítica, 643
 - eficiência da, medida da, 591
 - empacotadas, 582, 611
 - para cromatografia, 588
 - Combustão
 - análise por, 720
 - instantânea, 731
 - Complexo(s)
 - com EDTA, 255
 - Fe(III)-enterobactina, 253
 - formação, 132
 - goma de amido-iodo, 369
 - metal-quelato, 251
 - valinomicina-K⁺, 335
 - zinco com amônia, 262
 - Composições isotópicas, 543
 - Concentração formal, 18, 176
 - Condução eletrônica, 354
 - Condutância, 301
 - Condutividade
 - elétrica de eletrólitos fracos, 177
 - térmica, detectores de, 621
 - Constante(s)
 - críticas, 648
 - de autoprotólise, 136
 - dissociação(ões)
 - ácidas, 141, 828
 - da base, 140
 - do ácido termodinâmico, 176
 - equilíbrio, 126, 313
 - combinado, 127
 - tabeladas não são geralmente constantes, 134
 - estabilidade, 255
 - Faraday, 298, 386
 - formação(ões), 255, 846
 - condicional, 257
 - cumulativa, 132, 261
 - das etapas, 132
 - de complexos metal-EDTA, 256
 - globais, 132
 - logaritmo para, 849
 - Planck, 420
 - Contaminação intencional, 104
 - Contaminante
 - intencional, recuperação, 104
 - recuperação, 104
 - Contraeletrodo, 389
 - Convecção, 398
 - Conversão
 - de potencial de diferentes escalas de referência, 331
 - dinodo de, 539
 - interna, 433
 - Coprecipitação, 132
 - Coprecipitado, 725
 - Cores da luz visível, 425
 - Corpo negro, 479
 - radiação de, 480
 - Corrente(s)
 - capacitivas, 402
 - de carregamento, 402
 - de difusão, 400, 402
 - de escuro, 487
 - elétrica, 299
 - faradaicas, 402
 - residual, 402
 - Coulombs, 298
 - Coulometria, 392, 394
 - tipos, 394
 - Cristais, crescimento de, 722
 - Cromatografia
 - a gás, 605-636
 - capilar, fases estacionárias comuns, 609
 - desenvolvimento de métodos, 628
 - processo de separação, 606
 - aniônica, 686
 - catiônica, 687
 - de adsorção, 582, 645
 - de afinidade, 694
 - de exclusão molecular, 583, 691
 - de fase
 - normal, 645
 - reversa, 645
 - condições iniciais, 661
 - de filtração em gel, 583
 - de fluido supercrítico, 648
 - de interação
 - hidrofílica, 649
 - hidrofóbica, 695
 - de par iônico, 690
 - de partição, 582
 - de troca iônica, 583, 679
 - descrição microscópica, 598
 - eletrocinética micelar, 707
 - equações úteis em, 594
 - espectrometria de massa, 556
 - iônica, 686
 - sem supressão, 689
 - líquida de alta eficiência, 637-677
 - desenvolvimento de métodos para separação em fase reversa, 660
 - injeção e detecção, 653
 - processo cromatográfico, 638
 - separação com gradiente, 666
 - use um computador, 669
 - o que é?, 582
 - permeação em gel, 583
 - sob o ponto de vista de um bombeiro hidráulico, 584
 - tipos, 582
 - Cromatograma
 - de íon
 - extraído, 560
 - selecionado, 560
 - reconstituído a partir de todos os íons, 560
 - Cromóforo, 424
 - Cruzamento intersistemas, 433
 - Curva(s)
 - de calibração, 88, 91
 - dados espectrofotométricos utilizados para construção da, 92
 - linear, 92
 - não linear, 93
 - para eletrodo seletivo ao íon fluoreto, 346
 - para uma bureta de 50 mL, 57
 - propagação da incerteza com uma, 94
 - de Horwitz, 109
 - de titulação, 219, 220, 223
 - cálculo das, usando planilha eletrônica, 738
 - com EDTA, 258
 - derivadas em uma, cálculo, 230
 - forma da, 735
 - por precipitação, 732
 - redox, forma, 363, 366
 - de van Deemter, 615
 - gaussianas, 73, 74
 - normal de erro, 75
- ## D
- Dados
 - brutos, 103
 - tratados, 103
 - Davies, equação de, 278
 - Debye-Huckel, equação de, estendida, 154
 - Decomposição de substâncias orgânicas, 757
 - Deposição em subpotencial, 392
 - Derivatização, 655, 765
 - Desferrioxamina B, 252
 - Deslocamento no potencial de junção, 343
 - Despolarizador catódico, 391
 - Desproporção invertida, 823
 - Desproporcionamento, 129
 - Dessecador, 44
 - Dessecante, 44
 - Desvio-padrão, 60, 73
 - com o teste *F*, comparação, 85
 - da média, 76, 77
 - Detector(es), 476, 486, 620
 - de captura de elétrons, 622
 - de condutividade térmica, 621
 - de fluorescência, 655
 - de fotoionização, 623
 - de índice de refração, 658
 - de infravermelho, 490
 - de ionização de chama, 622
 - de nitrogênio-fósforo, 622
 - de plasma específicos-elementos, 625
 - de quimioluminescência
 - de enxofre, 623
 - para nitrogênio, 623
 - de ultravioleta, 655
 - eletroquímico, 658
 - espectrofotométricos, 654
 - evaporativo por espalhamento de luz, 655
 - fotodutor, 491
 - por aerossol carregado, 657
 - Determinações eletroquímicas pulsadas, 658
 - Determinante, 88
 - Diagrama de Scatchard, 453
 - Dialisatos, 711
 - Diálise, 711, 723
 - Dicromato de potássio, oxidação com, 373
 - Difração, redes de, 481
 - Difusão, 398, 589
 - coeficiente de, 590
 - longitudinal, 595
 - Digestão, 725
 - Diluição, 21
 - Dinodo, 487
 - de conversão, 539
 - Diodos, 353, 354
 - Dióxido
 - de carbono no ar e no oceano, 200
 - de enxofre, 371
 - Dispersão, 483
 - Dispositivo
 - de carga acoplada, 489
 - por injeção de carga, 524
 - Dissociação
 - ativada por colisão, 557
 - de ácido fraco, 140
 - por transferência de elétrons, 566
 - Dissolução de materiais inorgânicos com ácidos, 755
 - Distribuição
 - de Boltzmann, 521
 - gaussiana, 72
 - retangular, 66
 - t* de Student, 84
 - triangular, 67
 - Ditizona, 580
 - Divisão, 56
 - incerteza na, 61
 - Dobra de papel-filtro para um funil cônico, 43
 - Donnan, equilíbrio de, 682
 - Doppler, efeito, 523
 - Dupla(s)
 - camada elétrica, 403, 724
 - ligações, 547
 - Dureza, 229
 - da água, 268
- ## E
- E*^o, valor de, 313
 - E*^{o'}
 - bioquímicos utilizam, 318
 - EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), 250
 - complexos com, 255
 - composição fracionada para, diagrama, 254
 - propriedades ácido-base, 253
 - titulações com, 250, 263
 - Efeito
 - da adição de um ácido a uma adição tamponada, 184
 - da matriz, 113
 - de memória, 517
 - do íon comum, 130, 131
 - estufa, 480
 - Meissner, 362
 - nivelador, 238
 - quelato, 251
 - Electrospray*, 557
 - de proteínas, 564
 - ionização de dessorção por, 568
 - Elementos refratários, 516
 - Eleticidade, 298
 - Eletrocromatografia capilar, 678
 - Eletrodo(s)
 - combinado, 337
 - compostos, 350
 - de calomelano, 330
 - saturado, 331
 - de Clark, 394
 - para o oxigênio, 395
 - de disco rotatório, 398
 - de estado sólido, 346
 - de guarda, 395
 - de junção dupla, 330
 - de mercúrio gotejante, 400
 - de pH combinado, 353
 - de referência, 329, 389
 - de prata-cloreto de prata, 330
 - de trabalho, 385, 389
 - de vidro, 337
 - calibração, 339
 - indicador(es), 329, 331
 - íon-seletivos, 331, 334, 344
 - adição-padrão com, 352
 - de base líquida, 349
 - de estado sólido, 346
 - propriedades dos, 347

- resposta de um, 349
 - usado, 351
 - metálicos, 331
 - não polarizáveis, 389
 - padrão de hidrogênio, 306
 - polarizáveis, 389
 - sensível a CO_2 , 351
 - superfície do, 388
 - Elektroforese, 555
 - capilar
 - de zona, 707
 - em gel, 709
 - fundamentos, 695
 - usando, 702
 - Eletrólise
 - com potencial controlado, 389
 - fundamentos da, 385
 - Eletrólito(s)
 - forte, 18
 - fraco, 18, 178
 - precipitação na presença de, 724
 - suporte, 402
 - Eletronebulização, 538
 - Elétrons
 - circulando, 299
 - energizados, 487
 - ionização por, 540
 - multiplicação de, 539
 - Eletroquímica, fundamentos, 297-327
 - Eletromose, 697
 - Electrospray de gotículas, 538
 - ELISA (*enzyme-linked immunosorbent assay*), 460
 - Eluição, 582
 - com gradiente, 647
 - equação de, 691
 - isocrática, 647
 - por gradiente, 683
 - processo de, 645
 - Emissão atômica, 515
 - Emitância, 480
 - Empilhamento, 704
 - Emulsão, 409
 - Energia
 - de ativação, 142
 - de ressonância de fluorescência, transferência, 447
 - dos fótons, 422
 - interconversão de, 466
 - livre, 127, 299
 - de Gibbs, 128
 - radiante, 422
 - Entalpia, 127
 - Entropia, 127
 - Enzima, 395
 - Epidemiologia, escolhendo a hipótese nula em, 83
 - Equação(ões)
 - da adição-padrão, 113
 - da reta, 88
 - de altura do prato, 595
 - de composição fracionária, 209, 275
 - de Davies, 278
 - de Debye-Huckel estendida, 154
 - de eluição, 691
 - de Henderson-Hasselbalch, 182
 - propriedades, 183
 - usando, 183
 - de Nernst, 308
 - de Pitzer, 154
 - de Stokes, 697
 - de titulação para planilhas eletrônicas, 241
 - do gráfico de Gran, 231
 - em cromatografia, 594
 - para ácidos fracos, 178
 - redox, balanceamento de, 822
 - Equilíbrio(s)
 - ácido-base
 - monopróticos, 171-195
 - poliprótico, 196-216
 - associados, 274
 - atividade e o tratamento sistemático do, 150-170
 - constante de, 126
 - de ácido fraco, 174
 - de base fraca, 174
 - de Donnan, 682
 - de troca iônica, 337
 - em bases fracas, 179
 - metal-ligante, 261
 - químico, 125-149
 - no meio ambiente, 125
 - tempo para atingir o, 343
 - tópicos avançados em, 274-296
 - tratamento sistemático, 158, 160
 - Eritrosina, 234
 - Erro(s)
 - ácido, 343
 - aleatório, 59
 - de titulação, 24
 - determinando, 58
 - do indicador, 232
 - do sódio, 343
 - experimental, 54-71
 - indeterminado, 59
 - sistemático(s), 58
 - na medida do pH da água de chuva, 342
 - na determinação do ozônio, estudo de caso, 58
 - tipos de, 58
 - Escala
 - analógica de um espectrofotômetro Bausch & Lomb, 55
 - de tempo geológica e a análise gravimétrica, 719
 - Escrita eletroquímica, 386
 - Esgotamento, análise por, 404
 - Espalhamento de
 - de Raman, 438
 - Rayleigh, 438
 - Espécie(s)
 - eletroativa, 329
 - principais, 207
 - em um sistema poliprótico, 208
 - Especificações, 103
 - Especificidade, 107
 - Espectro
 - de absorção, 424
 - e de emissão, relação entre, 435
 - de emissão, 437
 - de excitação, 437
 - de massa, 539
 - escutando um, 545
 - eletromagnético, 421
 - Raman, 172
 - Espectrofotometria
 - aplicações, 447-475
 - fundamentos de, 419-446
 - Espectrofotômetro, 91
 - de feixe
 - duplo, 477
 - simples, 476
 - ultravioleta-visível de duplo feixe, 478
 - Espectrometria
 - de massa, 538-575
 - amostragem ao ar livre, 567
 - de alta resolução, 545
 - o que é?, 538
 - por razão isotópica, 546
 - Espectrômetros, 467-511
 - de baixo ruído, 506
 - de massa
 - de captura de íons por quadrupolo linear, 553
 - tridimensional, 552
 - de dupla focalização, 549
 - de setor magnético, 539
 - orbitrap, 554
 - por tempo de voo, 551
 - quadrupolar de transmissão, 550
 - tipos, 549
 - de mobilidade iônica, 555
 - Espectroscopia
 - atômica, 512-537
 - de infravermelho com transformada de Fourier, 499
 - decaimento, 476
 - emissão em plasma induzido por laser, 530
 - Estabilidade, constante de, 255
 - Estado(s)
 - de oxidação, 822
 - eletrônicos do formaldeído, 431
 - excitado, 421, 431
 - fundamental, 421
 - padrão, 126
 - singleto, 431
 - triplete, 431, 466
 - vibracional e rotacional do formaldeído, 432
 - Estatística, 72-101
 - de amostragem, 749
 - na coleta de partículas, 749
 - Estequiometria, 22
 - Estruturas orgânicas, maneiras simplificadas de representar, 144
 - Éteres de coroa, 581
 - Exatidão, 42, 49, 108
 - Excel da Microsoft, introdução
 - ao, 46
 - fazendo gráficos com, 48
 - intervalo de confiança por meio do, determinação, 79
 - Excitância, 480
 - Experimento, eficiência no planejamento de, 117
 - Expoentes, logaritmos e, 818
 - Extração
 - com ditizona, 580
 - com um agente de quelação, 579
 - eficiência de, 577
 - em fase sólida, 762
 - líquida, técnica de, 760
 - por fluido supercrítico, 760
 - por solvente, 577
 - por sorção sob agitação, 627
- F**
- Faixa, 110
 - de transição, 232
 - Fajans, titulação de, 739, 740
 - Falso negativos, 103, 104
 - Falso positivos, 103, 104
 - Fase estacionária quimicamente ligada, 642
 - seleção, 664
 - Fator(es)
 - de abundância isotópica, 544
 - de conversão, 16
 - de diluição, 113
 - de normalização, 75
 - de retenção, 585
 - gravimétrico, 727
 - Feixe, alternância do, 506
 - Fenolftaleína, 234
 - Ferramenta(s)
 - atingir meta do Excel, 191
 - resolvendo equações com, 166
 - do ofício, 31-53
 - resolver do Excel, 277, 291
 - Fibra óptica, 493
 - Filtração
 - com cadinho de Gooch, 43
 - de um precipitado, 43
 - em gel, 583
 - Filtrado, 42
 - Filtros, 485
 - de interferência, 485
 - holográficos, 486
 - Fitorremediação, 267
 - Flicker, ruído, 505
 - Fluido supercrítico, 648
 - extração por, 760
 - Fluorescência, 433
 - ao nosso redor, 434
 - atômica, 514
 - Fluorita. *Veja* CaF_2
 - Fluxo
 - caminho de, múltiplos, 596
 - hidrodinâmico, 697
 - inversão de, 458
 - não contínuo, 458
 - programação de, 458
 - Focalização
 - criogênica, 619
 - isoelétrica, 212
 - Força(s)
 - dos ácidos e bases, 139
 - eluente, 645
 - iônica
 - cálculo da, 152
 - elevadas, 157
 - na dissociação iônica, efeito da, 151
 - o que entendemos por, 152
 - Formaldeído
 - estado(s)
 - eletrônicos do, 431
 - rotacional, 432
 - vibracional, 432
 - Fórmulas da diluição, 21
 - Fornos de grafita, 516, 518
 - Fortificação, 104
 - Fosforescência, 433
 - Fotodiodos, conjunto de, 487
 - Fotomultiplicadora, 477, 487
 - Fótons, 420
 - energia dos, 422
 - Fotorreceptor, 488
 - Fototubo, 486, 486
 - Fotovoltáicos, 491
 - Fourier
 - análise, 499
 - série, 499
 - transformada de, espectroscopia de infravermelho com, 499
 - Fragmentação, padrões de, 548
 - Função
 - de acidez de Hammett, 233
 - rampa em degrau, 402
 - Fundente(s), 756
 - para dissolução de amostras, 757
 - Funil
 - cônico, dobra de papel para um, 43
 - de vidro sinterizado, 42
 - Fusão, 756
- G**
- Gás(Gases)
 - cromatografia a, 605-636
 - de arraste, 606, 615
 - Gel(éis), 680
 - de troca iônica, grupo ativos, 681
 - elektroforese em, 709
 - hidratado, 337
 - Geotraços, 533
 - Gibbs, energia livre de, 128
 - Globar, 479
 - Goma de amido-iodo, complexo, 369
 - Gradiente
 - condições de, escolhendo, 668
 - escala, escolhendo, 668
 - separações, 666
 - Gráfico(s)
 - de barras e curva gaussiana, 73
 - de Bjerrum, 288, 289
 - analisando as titulações ácido-base com, 288
 - de controle, 106
 - de Gran, 230, 369
 - equação de, 231

de retas, 819
fazendo com o Excel, 48

Grafita
forno de, 516, 518
pirolítica, 517

Gran, gráfico de, 230

Grandezas, ordem de, 14

Grau(s)
analítico, 25
de dissociação, 178
tingimento de tecidos e
o, 179
de liberdade, 74

Grupo(s)
amida, 250
apolares, 250

Guarda-pó, por que usamos?, 32

Guia de onda, 495

H

H⁺, natureza, 135

H₂L⁺, 197

Hall, Charles Martin, 385

Hammett, função de acidez de, 233

Heisenberg, princípio da incerteza de, 522

Heme, estrutura da, 196

Hertz, 420

Hidratação do vidro, 343

Hidrogenotartarato, solubilidade do, 152

Hidrólise, 140, 199
de íons metálicos, 262

Hipótese nula em epidemiologia, escolhendo a, 83

HL, 201

HNO₃, 172

Horwitz
curva de, 109
trombeta de, 109

I

ICP, 519

Ignição, 726

Impressão de moléculas, 694

Impurezas
absorvidas, 725
adsorvidas, 725

Imunoensaios, 460

Incerteza(s)
absoluta, 59, 60
na concentração de H⁺, 65
na leitura de uma bureta, 61
na massa
atômica, 66
molecular, 66
na multiplicação, 61
-padrão, 67
para logaritmos, 63
para potências, 63
para raízes, 63
propagação, 820
a partir do erro aleatório, 60
covariância na, 820
erro sistemático, 66
regras para, resumo, 65
relativa, 59, 60

Indicador(es), 24
abreviaturas, 266
ácido-base, 231
de adsorção, 740
erro do, 232
escolhendo um, 232
mais comuns, 234
para íons metálicos, 264, 265
ponto final por meio de,
determinação, 231
redox, 367, 368

Índice
de refração, 420
detector de, 658
de retenção, 613

Injeção
com divisão de fluxo, 616
da amostra, 616
direta na coluna, 618, 620
eletrocínica, tempo de, 704
hidrodinâmica, 703
sem divisão de fluxo, 618
sequencial, 456, 458

Interface solvente-fase estacionária, estrutura, 646

Interferência
de ionização, 528
espectral, 527
isobárica, 532
química, 528

Interferograma, 501

Interferometria, 499

Interpolação
de coeficientes de atividade, 156
linear, 155

Intervalo
de confiança
cálculo, 77, 78
determinação por Excel, 79
significado de um, 79
linear, 93

Inversão de fluxo, 458

Iodo
aplicações analíticas, 378
métodos envolvendo, 374

Íon(s)
amônio, 141
coeficiente de atividade dos, 154
complexos, 132
de confirmação, 620
em água, mobilidade de, 334
extraídos, monitoramento, 560
hidratados, 150
hidrônio, 134
lítio, bateria de, 297
mercuroso, 129
metálicos
indicadores para, 264
tampões de, 352
molecular, 540, 543
pico correspondente ao, 547
monitoramento seletivo de, 560
precursor, 561
produto, 562
trocares de, 679

Ionização
de dessorção por *electrospray*, 568
por dissociação a *laser* com
auxílio de matriz, 565
por *electrospray*, 557
por elétrons, 540
química, 541
à pressão atmosférica, 559

Irradiância, 476

Isômeros ópticos, 610

Isótopos de elementos químicos selecionados, 544

J

Job, método de, 454

Johnson, ruído, 505

Jones, redutor de, 371

Joule, 299

K

Karl Fischer, titulação de, 409

Kelvins, 14

Kjeldahl
aparelhagem original usada pelo
químico, 238
balão de digestão de, 236
método de, 236

L

L⁻, 199

Laboratório

algarismos significativos no
trabalho de, 62

caderno de, 33

de química em Marte, 328

Lacuna, 354

Lâmpada(s)
de catodo oco, 513, 523
de deutério, 478
de tungstênio, 477

Laser, 362, 479
de iodo, 480

Lavagem ácida, 40

Le Châtelier, o princípio de, 128, 528

Lei(s)
de Beer, 423
na análise química, 427
quando falha, 425
de Ohm, 300, 301
utilizando, 302
de Snell, 493

Lewis
ácido de, 132, 251
bases de, 132, 251

Ligação(ões)
cruzadas, 679
dativa, 132

Ligante, 132

L, 335
monodentado, 251
multidentado, 251
tetradentado, 251

Limite
de detecção, 526
para análise por
esgotamento, 405
de registro, 112
inferior de quantificação, 111

Limpeza, 343

Linearidade, 108

Linha(s)
de advertência, 106
de intervenção, 106
largura das, 522

Líquidos iônicos, 611

Logaritmo(s), 56
expoentes e, 818
natural, 63

Lorde Rayleigh, medidas de, 81

Luminescência, 435
em química analítica, 440
intensidade de, 439
sensores baseados no
desaparecimento da, 462
supressão da, 463

Luvas, limitações das, 32

Luz
absorção de, 421
monocromática, 422
o que acontece quando uma
molécula absorve, 431
propriedades da, 420
visível, cores da, 425

M

Macrófagos, 171

Mantissa, 57

Mascaramento, agente de, 269, 725

Massa
atômica
do rádio por Marie Curie,
determinação, 720
incerteza na, 66
cromatografia-espectrometria, 556
do gás isolado por Lorde
Rayleigh, 81
específica da, 19, 45
da água, 45
cálculo, 46
espectro de, 539
espectrometria de, 538
espectrômetro de, de setor
magnético, 539

fórmula, 18

molecular, 540
determinação de, 692

nominal, 540

Material(is)
ferroelétrico, 491
heterogêneo, 747
homogêneo, 747
inorgânicos
com ácidos, dissolução de,
755
dissolvendo por fusão, 756
padrões de referência, 59, 104

Matriz, 352, 451
modificador de, 518

Média
aritmética, 73
comparação entre, utilizando o
teste *t* de Student, 80
desvio-padrão da, 76

Mediador, 397

Medida(s)
bipotenciométrica, 411
de amostras de AI utilizando
dois métodos, 82
de Lorde Rayleigh, 81
do pH com eletrodo de vidro,
337
químicas, 14-30
com um monoeletrododo,
14
repetidas, comparação entre, 81

Meia-reação, 303
multiplicação de, 309

Meios de exclusão molecular, 692

Meissner, efeito, 362

Menisco, 38

Mercurio por fluorescência, análise,
515

Metal-quelato, complexos, 251

Metas, 103

Método(s)
adição-padrão, 102
coulométricos, 392
cromatográficos e eletroforese
capilar, 678-718
de análise por espectrometria
atômica, comparação, 529
de calibração, 102
de Job, 454
de Kjeldahl, análise de
nitrogênio pelo, 236
de variação contínua, 454
soluções para, 455
dos mínimos quadrados, 88

Metro, 14

Micelas, 689

Michelson, Albert, 500

Microbalança de cristal de quartzo
no diagnóstico médico, 31

Microeletrodo(s), 407
de oxigênio de Clark, 395

Microextração em fase sólida, 626

Micropipetas, 41
com ponteira descartável, 42
tolerância, 42

Migração, 398

Mínimos quadrados
cálculo, 89
parâmetros do método dos, grau
de confiabilidade, 90

Mioglobina
esqueleto da, 196
modelo espaço preenchido da,
196

Mistura
análise de uma, 447
de ácido fraco com sua base
conjugada, 181
-padrão, 116

Mobilidade, 334, 699

Modificador de matriz, 518

Moinho de bolas, 754

Molalidade, 18

Molaridade
conversão de partes por bilhão em, 20
convertendo porcentagem em, 19
de sais na água do mar, 18

Molécula
impressa de, 694
protonada, 542

Mols, 14

Monocromador, 422, 480
duplo, 484
escolha da largura da banda de um, 484

Monoeletrodo, medidas químicas com um, 14

Multiplicação, 56
de elétrons, 539
de uma meia-reação, 309
incerteza na, 61

Murexida, 265

N

Nanopartículas, 693
“Nariz eletrônico”, 396

Nebulização, 516
de íons, 557

Nebulizador ultrassônico, 520

Negro de eriocromo T, 265

Nernst, equação de, 308

NIST (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos EUA), 340

Nitramina, 234

Nitrogênio ligado, análise do, 375

Normalidade, 825

Notação de barras, 305

Número(s)
de Avogadro, 14
de onda, 420
de oxidação, 822

O

Óculos de proteção, 32

OH⁻, natureza, 135

Ohm, 300
lei de, 300, 301

Onda
anódica, 406
catódica, 406
comprimento de, 420
frequência, 420
polarográfica, 402
quadrada, voltamétrica de, 403

Operação padrão, procedimentos de, 105

Optodos, 492, 494

Orbitais
atômicos, 431
moleculares, 431

Ordem de grandezas, 14

Ordenada, 16

para curva normal de erro, 75
Oxalato de bário, solubilidade do, 286

Oxidação, 298
com Ce⁴⁺, 373
com dicromato de potássio, 373
do analito, ajuste do estado de, 369

Oxigênio, demanda de, 375

P

Padrão(ões)
analíticos, 850
interno, 116
para calibração, 850
primários, 236

Paleotermometria, 637

Papel-filtro sem cinzas, 42

Par
conjugado ácido-base, 175
iônico, 130, 140

complicação devido à formação de, 277
Paralaxe, erro de, 38
Parte(s) por bilhão, 20
em molaridade, conversão, 20
milhão, 20

Partição, coeficiente de, 577

Partículas
microporosas, 641
superficialmente porosas, 644

Peneiras
de teste-padrão, 750
moleculares, 611

Perclorato, como foi descoberto em Marte, 349

Peroxidissulfato, 370

Peróxido de hidrogênio, 370

Pesagem por diferença, 34

pH, 137
da água
contendo um sal dissolvido, 157
de chuva, erros sistemáticos na medida do, 342
pura a 25°C, 157
da forma intermediária do ácido diprótico, 203
de tampões do NIST, valores, 340
de várias substâncias, 138
dentro de compartimentos celulares, medindo o, 171
do tampão, 187
erros na medida do, 343
isoelétrico, 210
isotônico, 210
na extração, efeitos, 578
negativo, qual o significado, 233

Pico base, 541

Pipeta(s)
aferida, 40
calibração de uma, 46
classe A, tolerância, 40
transferências sucessivas a partir de uma, 67

Pirólise, 517, 731

Pistilo, 753

Pitzer, equação de, 154

pK_a para tampões comuns, estrutura e valores, 188

Planck, constante de, 420

Planilha eletrônica
coeficientes angular e linear por meio de uma, determinação, 89
curvas de titulação por, cálculo de, 239
equações de titulação para, 241
evolução de uma, 47
para determinar a área sob uma curva gaussiana, 75
para método dos mínimos quadrados, 94

Plasma
acoplado indutivamente, 519, 530
de argônio, 512
de baixa temperatura, 568

p-nitrofenol, 234

Poeira, 43

Polares, 250

Polaridade dos solutos, 609

Polarização de concentração, 388

Polarografia, 400
por amostragem de corrente, 402

Policromador, 489

Polímero impresso molecularmente, 694

Polipirrol, 396

Ponte salina, 304

humana, 305

Ponto(s)
de equivalência, 24, 732
antes do, 733
depois do, 734

de inflexão, 220
final, 24, 732
com um eletrodo de pH, 228
derivadas para encontrar o, 229
detecção do, 739
determinação do, 367
gráfico de Gran para encontrar, 230
mal definidos, 227
isoelétrico, 211, 212
isobésticos, 452
isotônico, 211

Porcentagem
em volume, 19
ponderal, 18
do ouro, 19
em molaridade, convertendo, 19

Potência *P*, 300

Potencial(is)
de junção, 334
deslocamento no, 343
de meia-onda, 402
de queda ôhmica, 388
elétrico, 299
formal, cálculo, 319
ôhmico, 388
-padrão, 306
de redução, 837
redox, 307

Potenciometria, 385

com uma reação oscilante, 333

Potenciostato, 389

Prato de pesagem, 35

Precipitação, 722
homogênea, 723
na presença de eletrólito, 724
separação, 131

Precisão, 39, 42, 59
de injeção, 109
do instrumento, 109
intrínseca, 109

Pré-coluna, 616, 641

Pré-concentração, 684

Prefixos, 16

Pré-oxidação, 370

Pré-redução, 370

Pressão, programação de, 614

Princípio
da incerteza de Heisenberg, 522
de Franck-Condon, 436
de Le Châtelier, 128, 528
de monitoramento seletivo de reações, 563

Probabilidade, 74

Procedimento(s)
analítico, validação de um, 107
de operação padrão, 105
gráfico para
adição-padrão a uma solução, 114
soluções múltiplas com volume constante, 115

Produto(s), 22
composição do, 726
de solubilidade, 129, 732, 826
químicos, ética no manuseio de, 32

Proteínas
ácidos e bases polipróticas, 196
electrospray de, 564

Protocolos-padrão, 106

Pteropodes, 200

Pureza, 725

Purga, 626

Púrpura
de bromocresol, 234
de cresol, 234

Q

Qualidade
certificação de, 102

controle de, amostras para, 105
Quantificação, 110
Queda ôhmica, potencial de, 388
Queima, 517
Queimador
de um plasma acoplado indutivamente, 520
por mistura prévia, 516
Quelação, terapia de, 252
Quilograma, 14
Química
eletricidade e, 298
no cérebro, testando, 711
verde, 33
Quimiluminescência, 441
Quociente de reação, 128, 308

R

Radiação
de corpo negro, 480
de fundo, correção da, 524
parasita, 484, 485
policromática, 481
Raman, espalhamento de, 438
Rayleigh, espalhamento de, 438
Reação(ões)
de Belousov-Zhabotinskii, 333
de titulação, 221, 222
endotérmica, 127
espontânea, 128
exotérmica, 127
monitoramento seletivo de, 561, 624
quociente de, 128
redox, 298
balanceamento de, 822
-relógio do formaldeído, 186
Reagentes, 22
em branco, 428
higroscópicos, 34
padrão primário, 24

Rede
Czerny-Turner, monocromador de, 482
de difração, 481
de reflexão, princípio de funcionamento de uma, 482

Redução, 298

Redutor
de Jones, 371
de Walden, 371
Referência absoluta, 191
Reflectância total atenuada, 495, 496
Reflexão
especular, 483
interna total, 493
rede de, princípio de funcionamento de uma, 482

Refração, 481

da luz pela água, 493

índice de, 420, 492

Regra(s)
para propagação da incerteza, resumo das, 65
real para algarismos significativos, 62
Relaxação vibracional, 433
Remoção, análise por, 404
Rendimento quântico, 463
Residência, tempo de, 517
Resíduo(s) ética no manuseio, 32
Resinas de troca iônica, 680
uso para captura de gases, 765
Resistência, 300
Resolução, 483
poder de, 542
Resposta linear, 93
Ressonância de plasmons de superfície, 496
Resultado medido com valor conhecido, comparação, 80
Retenção
coluna de, 616

- fator de, 585
índice de, 613
parâmetros de, 585
relativa, 584
volume de, 584
- Robustez, 112
- Rodopsina, 488
- Rótulo para identificação de riscos
químicos, 32
- Ruído, 111
1/f, 505
balístico, 505
branco, 505
de Johnson, 505
de linha, 506
Flicker, 505
gaussiano, 505
lidando com, 505
tipos, 505
- ## S
- Sal(is), 135
com íons de carga, 153
dissódico, 234
- Scatchard, diagrama de, 453
- Secagem, 43
- Segundo, 14
- Segurança, 32
- Seletividade, 104
coeficiente de, 345
- Semicondutores, 353
- Semirreação, 303
- Sensibilidade, 104
- Sensor(es)
baseados no desaparecimento
da luminescência, 462
de fibra óptica, 463
ópticos, 492
químicos de estado sólido, 353
- Separação(ões)
analíticas, 576-604
eficiência de, 588
modo de, selecionando, 651
por precipitação, 131
simultânea de ânions e cátions
em uma coluna, 685
- Septo, 606
- Seringa(s), 40
Hamilton, 42
- SI (Sistema Internacional de
Unidades), 14
- Sinal mínimo detectável, 491
- Sistema
ácido-base, 275
de equações lineares
simultâneas, resolvendo com o
Excel, 451
diprótico, 196, 209, 275
titulação em, 225
monopróticos, 209, 275
polipróticos, espécies principais,
208
triprótico, 206
- Sobretensão, 387, 388
- Solomon, Susan, 420
- Solubilidade
do CaF_2 , 282
do CaSO_4 , 131
do hidrogenotartarato, 152
do hidróxido de magnésio, 165
dos sais, efeito da força iônica
na, 151
efeito da formação de íons
complexos na, 132
em relação ao pH, dependência
da, 282
não depende só do produto de
solubilidade, 130
- total do chumbo, 133
- Solução(ões)
com uma molaridade desejada,
preparo, 20
em branco, 91
-padrão, 24, 91, 184
cálculo para o preparo de
uma, 185
preparo de, 20
supersaturada, 722
- Solutos, polaridade dos, 609
- Solvente(s), 652
apróticos, 136
-força, modelo empírico linear,
669
orgânico, otimização com, 660,
662
- Stokes, equação de, 697
- Stripping analysis, 404
- Substância(s)
hidrofílicas, 649
higroscópica, 726
orgânicas, de composição de, 757
piezoelétrica, 31
- Subtração, 55, 60
- Sulfato de cálcio, solubilidade, 163
- Sulfeto de hidrogênio, 371
- Supercondutores de alta
temperatura
análise
iodométrica, 376
química, 362
- Surfactantes, 689
- ## T
- Talassemia, 252
- Tampão, 181
como funciona, 186
de íon metálico, 350, 352
diluído, 190
diprótico, 204
preparação de um, 205
em ação, 183
na prática, preparando, 187
pH do, 187
- Tamponamento, capacidade de, 187
- Tara, 33
- Técnicas
de extração líquida, 760
de preparação de amostras, 760
de titulação com EDTA, 267
eletroanalíticas, 384-418
- Temperatura, 343
como variável, 664
na absorção, efeito, 521
na emissão, efeito, 521
na população do estado
excitado, efeito da, 521
programação de, 614
- Tempo de
equilíbrio finito entre as fases,
595
residência, 517
retenção ajustado, 584
- Terapia de quelação, 252
- Termodinâmica, 127
- Termopar, 491
- Teste(s)
de enzima-ligada-a-
imunoabsorvente, 460
de Grubbs para valores
dispersos, 87
de significância uni e bicaudal, 84
F, 82, 85
imunológicos, 460
em análises ambientais, 461
utilizando fluorescência
resolvida no tempo, 461
- t
com uma planilha
eletrônica, 86
de Student
comparação de médias
utilizando o, 80
valores, 77
emparelhado para
comparação de diferenças
individuais, 83
- Timolftaleína, 234
- Tiosulfato de sódio, 377
- Titulação(ões), 23
ácido-base, 217-249
de uma proteína, 217
argentométricas, 739
com EDTA, 250-273
técnicas, 267
com permanganato, aplicações
analíticas, 372
com tri-iodeto-padrão, 377
complexométrica, 253
coulométrica, 394
da alcalinidade, 229
de ácido fraco com base forte,
220
de base fraca com ácido forte,
223
de Fajans, 739, 740
de H_2O pelo método de Karl
Fischer, 409
de Karl Fischer, 409
de piridina com HCl , 224
de precipitação, 720
de retorno, 24, 267
de um ácido fraco com uma base
forte, 239
fraca, 242
de uma mistura, 736
de Volhard, 739
direta, 24, 267
do I^- produzido pelo analito, 378
em branco, 24
em sistemas dipróticos, 225
erro de, 24
espectrofotométricas, 430
gravimétricas, 25
indireta, 268
iodimétricas, 377
iodométricas, 378
montagem típica, 24
por deslocamento, 268
por precipitação, aplicações, 741
potenciométrica por
precipitação, 332
redox, 362-383
potenciométrica, 366
- Titulador automático, 229
- Titulante, 23
padronização, 25
- Tornassol, 234
- Trabalho, 299
elétrico, 300
- Traços, análise de, 25
- Transferência(s)
de energia de ressonância de
fluorescência, 447
sucessivas a partir de uma
pipeta, 67
- Transformada de Fourier,
espectroscopia com, 499, 501
vantagens, 503
- Transição
eletrônica, 431
faixa de, 232
não radiativa, 433
rotacional, 433
vibracional, 433
- Transistores de efeito de campo, 354
- Transmitância, 422, 476
e concentração, relação
logarítmica entre, por que
existe?, 423
- Trituração, 753
- Troca iônica
aplicações, 683
cromatografia de, usando, 683
equilíbrio de, 337
exclusão de, 683
géis de, grupos ativos, 681
resinas de, 680
uso para captura de gases, 765
seletividade de, 681
- Trocadores de íons, 679
inorgânicos, 683
- Tropaeolina O, 234
- Tubo fotomultiplicador, 477
- ## U
- Ultravioleta de vácuo, 522
- Unidades do SI, 14
- ## V
- Validação de um procedimento
analítico, 107
- Valor(es)
alvo, 106
críticos
de F, 85
de G para rejeição de
valores dispersos, 87
de E° , 313
discrepante, 87
dispersos, 87
médio, 73
- Válvulas de injeção, 653
- Van Deemter, curvas de, 615
- Variação
coeficiente de, 109
de entalpia, 127
 K_w com a temperatura, 137
na precisão interlaboratorial, 109
- Variância, 74
- Vazamentos de silicone
em implantes mamários,
determinação de, 576
- Vazão, 584
- Velocidade da luz, 14
- Vermelho
 α -naftolftaleína, 234
de clorofenol, 234
de cresol, 234
de fenol, 234
do congo, 234
neutro, 234
- Vesícula, 14
- Vidrraria volumétrica, calibração
da, 44
- Violeta
de metila, 234
de pirocatecol, 265
- Viscosidade, 697
- Volhard, titulação de, 739
- Voltametria, 400
cíclica, 406
de onda quadrada, 403
- Voltamograma, 400
de nanopartículas de ouro, 408
- Volts, 299
- Volume
de retenção, 584
extracolumna, 653
morto, 653
- ## Z
- Zwitterion, 197

Tabela Periódica

1																				
1 20 14 0,0888 ^u H Hidrogênio 1,007 94 ±7		2																		
3 1615 454 0,53 Li Lítio 6,941 ±2 [†]		4 2745 1560 1,85 Be Berílio 9,012 182 ±3																		
11 1156 371 0,97 Na Sódio 22,989 769 28 ±2		12 1363 922 1,74 Mg Magnésio 24,305 0 ±6																		
3			4			5			6			7			8			9		
19 1032 336 0,86 K Potássio 39,098 3 ±1		20 1757 1112 1,55 Ca Cálcio 40,078 ±4		21 3104 1812 3,0 Sc Escândio 44,955 912 ±6		22 3562 1943 4,50 Ti Titânio 47,867 ±1		23 3682 2175 5,8 V Vanádio 50,941 5 ±1		24 2945 2130 7,19 Cr Cromo 51,996 1 ±6		25 2335 1517 7,43 Mn Manganês 54,938 045 ±5		26 3135 1809 7,86 Fe Ferro 55,845 ±2		27 3201 1768 8,90 Co Cobalto 58,933 195 ±5				
37 961 313 1,53 Rb Rubídio 85,467 8 ±3		38 1650 1041 2,6 Sr Estrôncio 87,62 ±1		39 3611 1799 4,5 Y Ítrio 88,905 85 ±2		40 4682 2125 6,49 Zr Zircônio 91,224 ±2		41 5017 2740 8,55 Nb Nióbio 92,906 38 ±2		42 4912 2890 10,2 Mo Molibdênio 95,94 ±2		43 4538 2473 11,5 Tc Tecnécio (98)		44 4423 2523 12,2 Ru Rutênio 101,07 ±2		45 3970 2236 12,4 Rh Ródio 102,905 50 ±2				
55 944 302 1,87 Cs Césio 132,905 451 9 ±2		56 2171 1002 3,5 Ba Bário 137,327 ±7		57 3730 1193 6,7 La Lantânio 138,905 47 ±7		72 4876 2500 13,1 Hf Háfio 178,49 ±2		73 5731 3287 16,6 Ta Tântalo 180,947 88 ±2		74 5828 3680 19,3 W Tungstênio 183,84 ±1		75 5869 3453 21,0 Re Rênio 186,207 ±1		76 5285 3300 22,4 Os Ósmio 190,23 ±3		77 4701 2716 22,5 Ir Írídio 192,217 ±3				
87 950 300 — Fr Frâncio (223)		88 1809 973 5 Ra Rádio (226)		89 3473 1323 10,07 Ac Actínio (227)		104 — — — Rf Rutherfordórdio (267)		105 — — — Db Dúbnio (268)		106 — — — Sg Seabórgio (271)		107 — — — Bh Bóhrio (270)		108 — — — Hs Hássio (277)		109 — — — Mt Meitnério (276)				

Número atômico

Ponto de ebulição (K)

Ponto de fusão (K)

Massa específica a 300 K (g/cm³)

(As massas específicas assinaladas com ^u são a 273 K e 1 atm e as unidades são g/L)

22

3562

1943

4,50

Ti

Titanium

47,867 ±1

+4,3

Estados comuns de oxidação

Massas atômicas com incerteza no último algarismo

Exemplo:
Ti = 47,867 ± 0,001

Números entre parênteses são do isótopo com maior tempo de vida

[Massa atômicas obtidas de J. Phys.Chem. Ref.Data 2007, 36, 485]

Número atômico
Ponto de ebulição (K)
Ponto de fusão (K)
Massa específica a 300 K (g/cm³)
(As massas específicas assinaladas com ^u são a 273 K e 1 atm e as unidades são g/L)

Estados comuns de oxidação
Massas atômicas com incerteza no último algarismo
Exemplo:
Ti = 47,867 ± 0,001
Números entre parênteses são do isótopo com maior tempo de vida

[Massas atômicas obtidas de J. Phys. Chem. Ref. Data 2007, 36, 485]

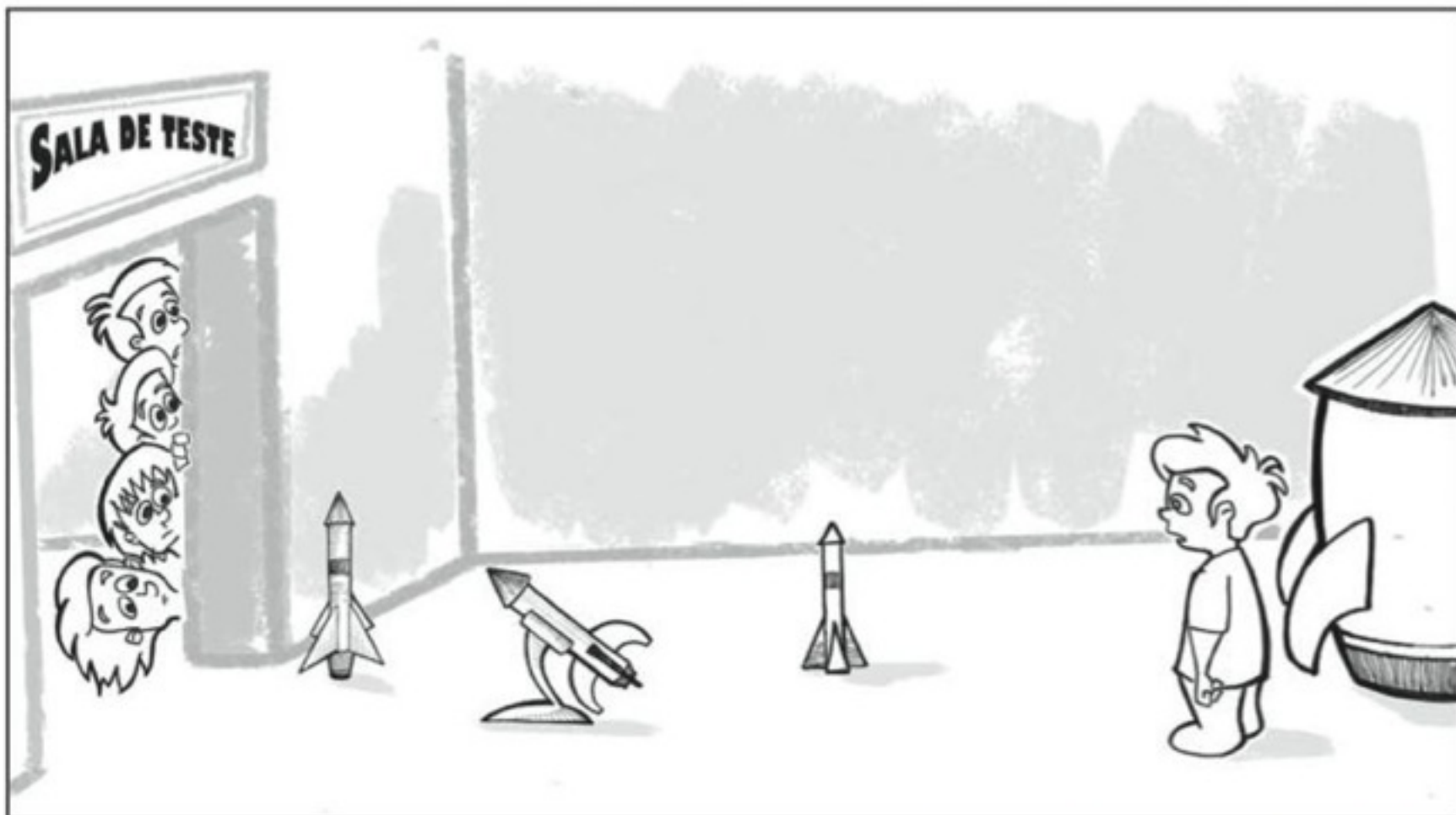
[†]Compostos de lítio comerciais são obtidos artificialmente de ⁶Li. A massa atômica do lítio comercial está na faixa de 6,94-7,00. Se for necessário um valor mais exato, ele tem que ser determinado para o material específico.

58 3699 1071 6,78 Ce Cério 140,116 ±1	59 3785 1204 6,77 Pr Praseodímio 140,907 65 ±2	60 3341 1289 7,00 Nd Neodímio 144,242 ±3	61 3785 1204 6,48 Pm Promécio (145)	62 2064 1345 7,54 Sm Samário 150,36 ±2	63 1870 1090 5,26 Eu Európio 151,964 ±1
90 5061 2028 11,7 Th Tório 232,038 06 ±2	91 — — 15,4 Pa Protactínio 231,035 88 ±2	92 4407 1405 18,9 U Urânio 238,028 91 ±3	93 — 910 20,4 Np Netúnio (237)	94 3503 913 19,8 Pu Plutônio (244)	95 2880 1268 13,6 Am Americio (243)

dos Elementos

										18
										2 4,2 0,95 0,176 ^m Hélio 4,002 602 ±2
										13 14 15 16 17
										5 ⁺³ 6 ^{±4,2} 7 ^{±3,5,4,2} 8 ⁻² 9 ⁻¹ 10
										4275 2300 2,34 B Boro 10,811 ±7 4470 4100 2,62 C Carbono 12,010 7 ±8 77 63 1,234 ^m N Nitrogênio 14,006 7 ±2 90 50 1,410 ^m O Oxigênio 15,999 4 ±3 85 53 1,674 ^m F Flúor 18,998 403 2 ±5 27 25 0,889 ^m Ne Neônio 20,179 7 ±6
										13 ⁺³ 14 ⁺⁴ 15 ^{±3,5,4} 16 ^{±2,4,6} 17 ^{±1,3,5,7} 18
										2793 933 2,70 Al Alumínio 26,981 538 6 ±8 3540 1685 2,33 Si Silício 28,085 5 ±3 550 317 1,82 P Fósforo 30,973 762 ±2 718 388 2,07 S Enxofre 32,065 ±5 239 172 3,12 ^m Cl Cloro 35,453 ±2 87 84 1,760 ^m Ar Argônio 39,948 ±1
10 11 12										
28 ^{+2,3} 3187 1726 8,90 Ni Níquel 58,693 4 ±2	29 ^{+2,1} 2836 1358 8,96 Cu Cobre 63,546 ±3	30 ⁺² 1180 693 7,14 Zn Zinco 65,409 ±4	31 ⁺³ 2478 303 5,91 Ga Gálio 69,723 ±1	32 ⁺⁴ 3107 1210 5,32 Ge Germânio 72,64 ±1	33 ^{±3,5} 876 — 5,72 As Arsênio 74,921 60 ±2	34 ^{-2,4,6} 958 494 4,80 Se Selênio 78,96 ±3	35 ^{±1,5} 332 266 3,12 Br Bromo 79,904 ±1	36 120 116 3,69 ^m Kr Criptônio 83,798 ±2		
46 ^{+2,4} 3237 1825 12,0 Pd Paládio 106,42 ±1	47 ⁺¹ 2436 1234 10,5 Ag Prata 107,868 2 ±2	48 ⁺² 1040 594 8,65 Cd Cádmio 112,411 ±8	49 ⁺³ 2346 430 7,31 In Índio 114,818 ±3	50 ^{+4,2} 2876 505 7,30 Sn Estanho 118,710 ±7	51 ^{±3,5} 1860 904 6,68 Sb Antimônio 121,760 ±1	52 ^{-2,4,6} 1261 723 6,24 Te Telúrio 127,60 ±3	53 ^{±1,5,7} 458 387 4,92 I Iodo 126,904 47 ±3	54 165 161 5,78 ^m Xe Xenônio 131,293 ±6		
78 ^{+2,4} 4100 2045 21,4 Pt Platina 195,084 ±9	79 ^{+3,1} 3130 1338 19,3 Au Ouro 196,966 569 ±4	80 ^{+2,1} 630 234 13,5 Hg Mercúrio 200,59 ±2	81 ^{+3,1} 1746 577 11,85 Tl Tálio 204,383 3 ±2	82 ^{+4,2} 2023 601 11,4 Pb Chumbo 207,2 ±1	83 ^{+3,5} 1837 545 9,8 Bi Bismuto 208,980 40 ±1	84 ^{+4,2} 1235 527 9,4 Po Polônio (209)	85 ^{±1,3,5,7} 610 575 — At Astató (210)	86 211 202 9,78 ^m Rn Radônio (222)		
110 — — Ds Darmstádio (281)	111 — — Rg Roentgênio (280)	112								

64 ⁺³ 3539 1585 7,89 Gd Gadolínio 157,25 ±3	65 ^{+3,4} 3496 1630 8,27 Tb Térbio 158,925 35 ±2	66 ⁺³ 2835 1682 8,54 Dy Disprósio 162,500 ±1	67 ⁺³ 2968 1743 8,80 Ho Hólmio 164,930 32 ±2	68 ⁺³ 3136 1795 9,05 Er Érbio 167,259 ±3	69 ^{+3,2} 2220 1818 9,33 Tm Túlio 168,934 21 ±2	70 ^{+3,2} 1467 1097 6,98 Yb Ítérbio 173,04 ±3	71 ⁺³ 3668 1936 9,84 Lu Lutécio 174,967 ±1
96 ⁺³ 1340 13,5 Cm Cúrio (247)	97 ^{+4,3} — — Bk Berquélío (247)	98 ⁺³ 900 — — Cf Califórnio (251)	99 — — Es Einstênio (252)	100 — — Fm Férmio (257)	101 — — Md Mendelévio (260)	102 — — No Nobélío (259)	103 — — Lr Laurêncio (262)



Constantes Físicas (2006)

Termo	Símbolo	Valor
Carga elementar	e	1,602 176 487 (40) [†] $\times 10^{-19}$ C 4,803 204 27 (12) $\times 10^{-10}$ esu
Velocidade da luz no vácuo	c	2,997 924 58 $\times 10^8$ m/s $\times 10^{10}$ cm/s
Constante de Planck	h	6,626 068 96 (33) $\times 10^{-34}$ J · s $\times 10^{-27}$ erg · s
$h/2\pi$	\hbar	1,054 571 628 (53) $\times 10^{-34}$ J · s $\times 10^{-27}$ erg · s
Número de Avogadro	N	6,022 141 79 (30) $\times 10^{23}$ mol ⁻¹
Constante dos gases	R	8,314 472 (15) J/(mol · K) V · C/(mol · K) $\times 10^{-2}$ L · bar/(mol · K) $\times 10^7$ erg/(mol · K) 8,205 746 (15) $\times 10^{-5}$ m ³ · atm/(mol · K) $\times 10^{-2}$ L · atm/(mol · K) 1,987 207 (4) cal/(mol · K)
Constante de Faraday (= Ne)	F	9,648 533 99 (24) $\times 10^4$ C/mol
Constante de Boltzmann (= R/N)	k	1,380 650 4 (24) $\times 10^{-23}$ J/K $\times 10^{-16}$ erg/K
Massa do elétron em repouso	m_e	9,109 382 15 (45) $\times 10^{-31}$ kg $\times 10^{-28}$ g
Massa do próton em repouso	m_p	1,672 621 637 (83) $\times 10^{-27}$ kg $\times 10^{-24}$ g
Constante dielétrica (permissividade) do vácuo	ϵ_0	8,854 187 817 $\times 10^{-12}$ C ² /(N · m ²)
Constante gravitacional	G	6,674 28 (67) $\times 10^{-11}$ m ³ /(s ² · kg)

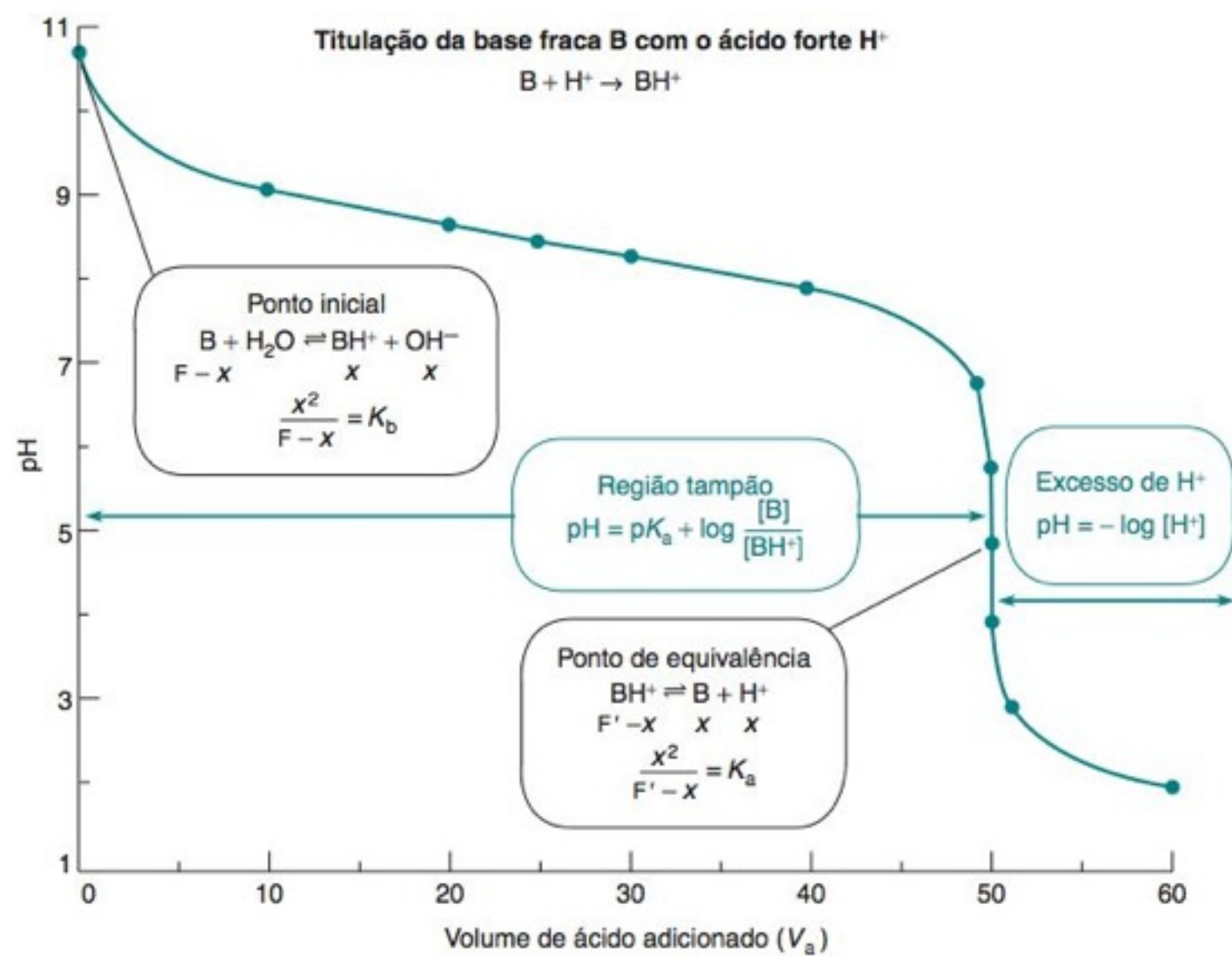
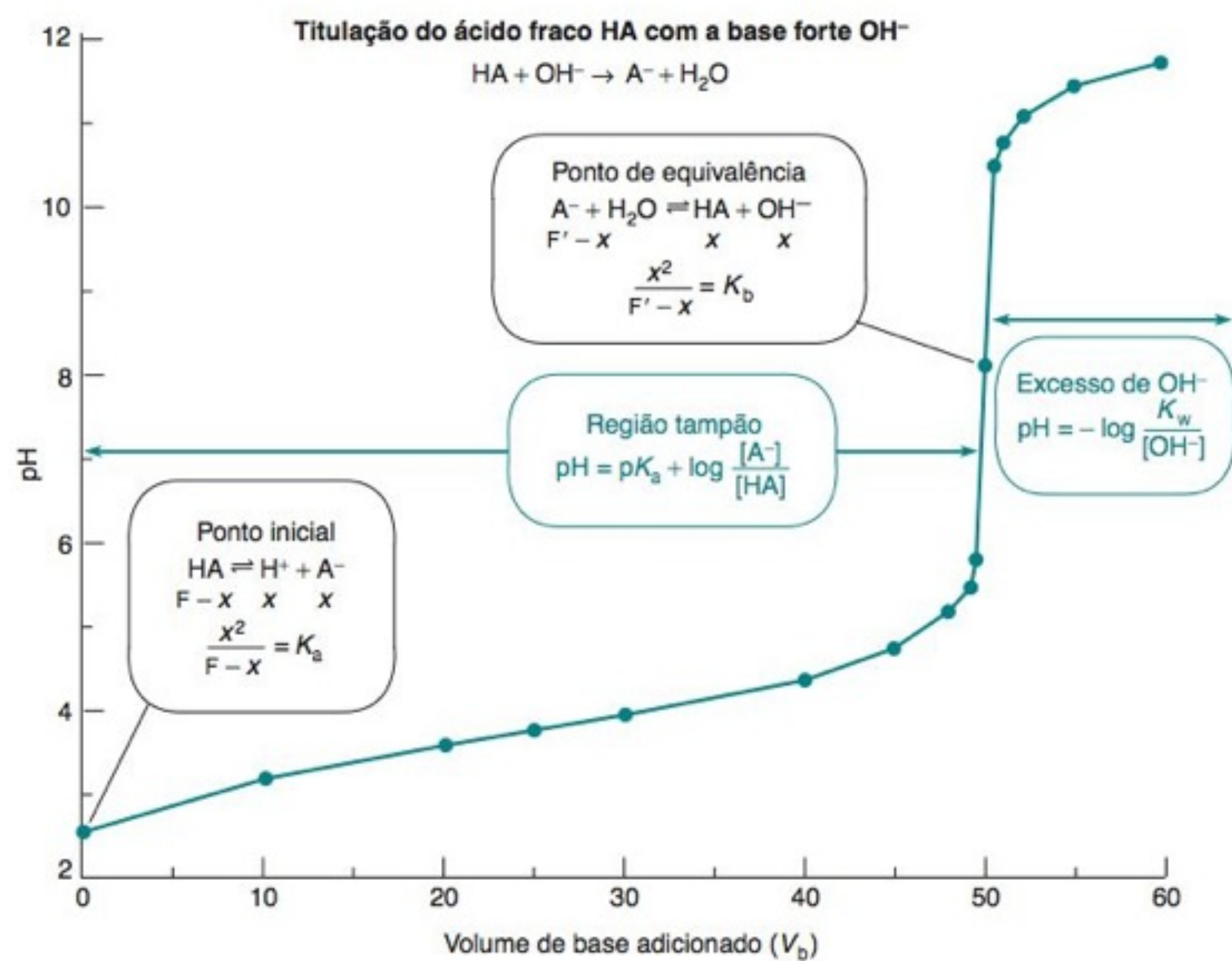
[†] Os números entre parênteses são as incertezas de um desvio-padrão nos últimos algarismos.

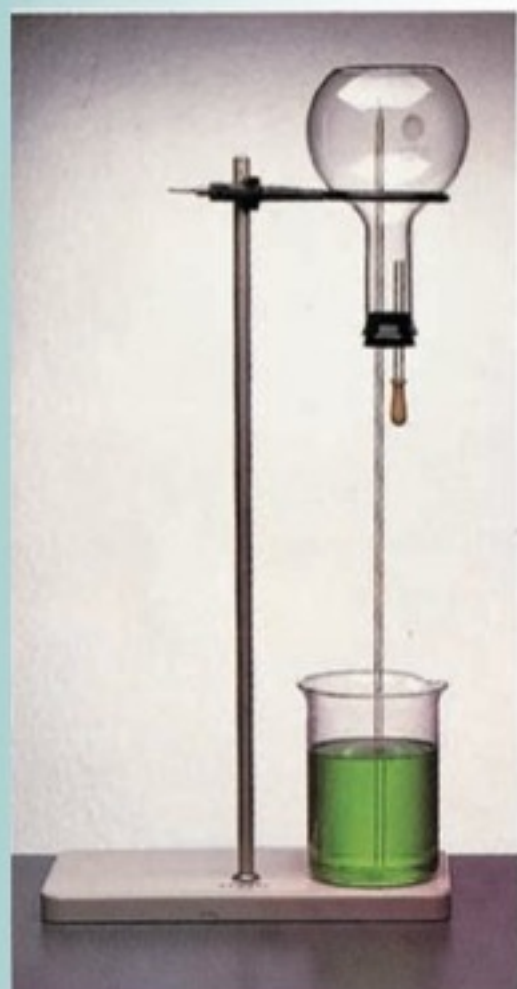
FONTE: P. J. Mohr, B. N. Taylor e D. B. Newall, 2006 CODATA Values, de <http://physics.nist.gov/constants> (August 2007).

Ácidos e Bases Concentrados

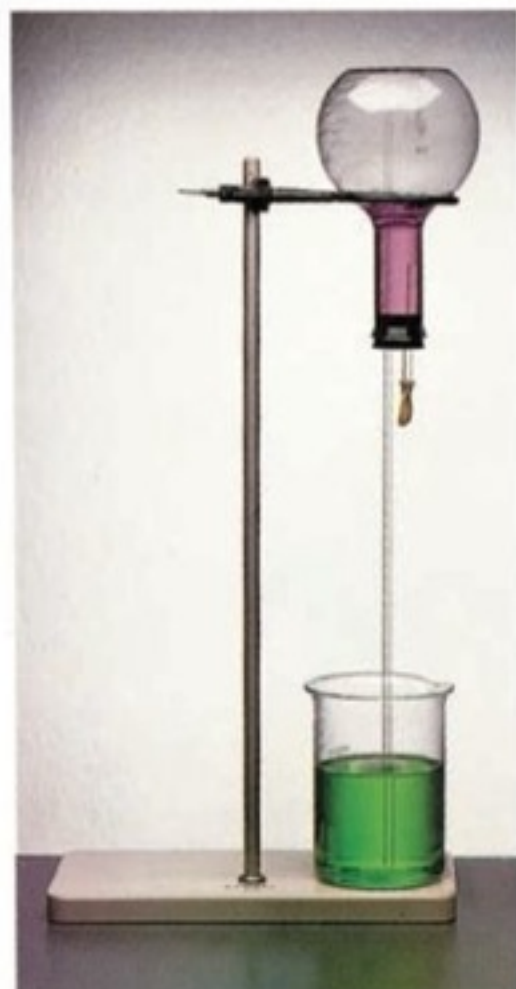
Nome	Porcentagem em peso aproximada	Massa molecular	Molaridade aproximada	Massa específica aproximada (g/mL)	mL de reagente necessários para preparar 1 L de uma solução ~1,0 M
Ácido					
Acético	99,8	60,05	17,4	1,05	57,3
Clorídrico	37,2	36,46	12,1	1,19	82,4
Fluorídrico	49,0	20,01	28,4	1,16	35,2
Nítrico	70,4	63,01	15,8	1,41	63,5
Perclórico	70,5	100,46	11,7	1,67	85,3
Fosfórico	85,5	97,99	14,7	1,69	67,8
Sulfúrico	96,0	98,08	18,0	1,84	55,5
Base					
Amônia [†]	28,0	17,03	14,8	0,90	67,6
Hidróxido de sódio	50,5	40,00	19,3	1,53	51,8
Hidróxido de potássio	45,0	56,11	11,5	1,44	86,6

[†] 28,0% em peso de amônia é o mesmo que 56,6% em peso de hidróxido de amônio

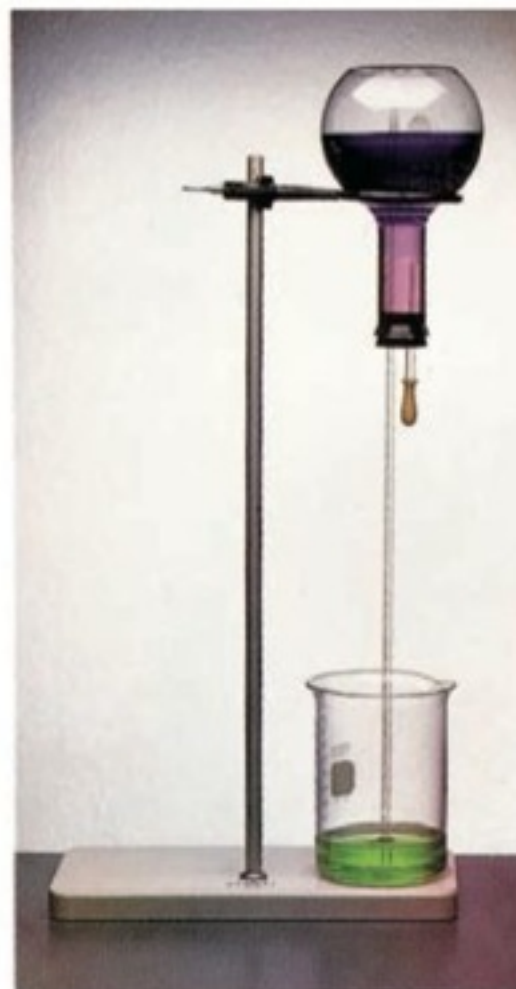




(a)



(b)



(c)

Prancha Colorida 1 Chafariz de HCl (Demonstração 6-2)

(a) Solução do indicador da forma básica no bécher. (b) O indicador é sugado para o frasco e muda para a cor da forma ácida. (c) Níveis de solução ao final do experimento.



(a)



(b)

Prancha Colorida 2 Efeito da Força Iônica na Dissociação Iônica (Demonstração 7-1)

(a) Dois bécheres contendo soluções idênticas com $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, Fe^{3+} e SCN^- . (b) A cor vermelha do $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ enfraquece quando KNO_3 é adicionado ao bécher da direita, pois o equilíbrio $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ se desloca para a esquerda.

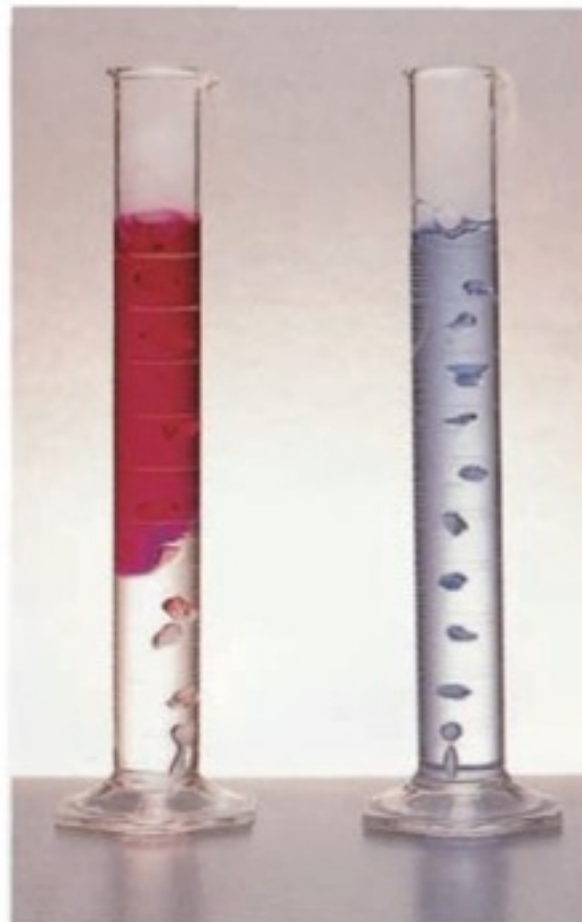


pH: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

Prancha Colorida 3 Azul de Timol (Seção 10-6) O indicador ácido-base azul de timol entre pH 1 e 11. Os valores de pK são 1,7 e 8,9.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Prancha Colorida 4 Indicadores e Acidez do CO_2 (Demonstração 10-1) (a) Provetas antes da adição de gelo seco. Soluções em etanol dos indicadores fenolftaleína (esquerda) e azul de bromotimol (direita) quando ainda não estão totalmente misturadas na proveta. (b) A adição de gelo seco provoca borbulhamento e agitação. (c) Agitação adicional. (d) A fenolftaleína muda para a sua forma ácida incolor. A cor do azul de bromotimol é decorrente da mistura das formas ácida e básica. (e) Após a adição de HCl e a agitação da proveta da direita, é possível ver bolhas de CO_2 saindo da solução, e o indicador muda completamente para a cor da sua forma ácida.



Prancha Colorida 5 Titulação de Cu(II) com EDTA Usando Agente Complexante Auxiliar (Seção 11-5) CuSO_4 0,02 M antes da titulação (esquerda). Cor do complexo Cu(II) -amônia após a adição do tampão de amônia, pH 10 (centro). Cor do ponto final quando todos os ligantes amônia já foram deslocados pelo EDTA (direita).



(a)

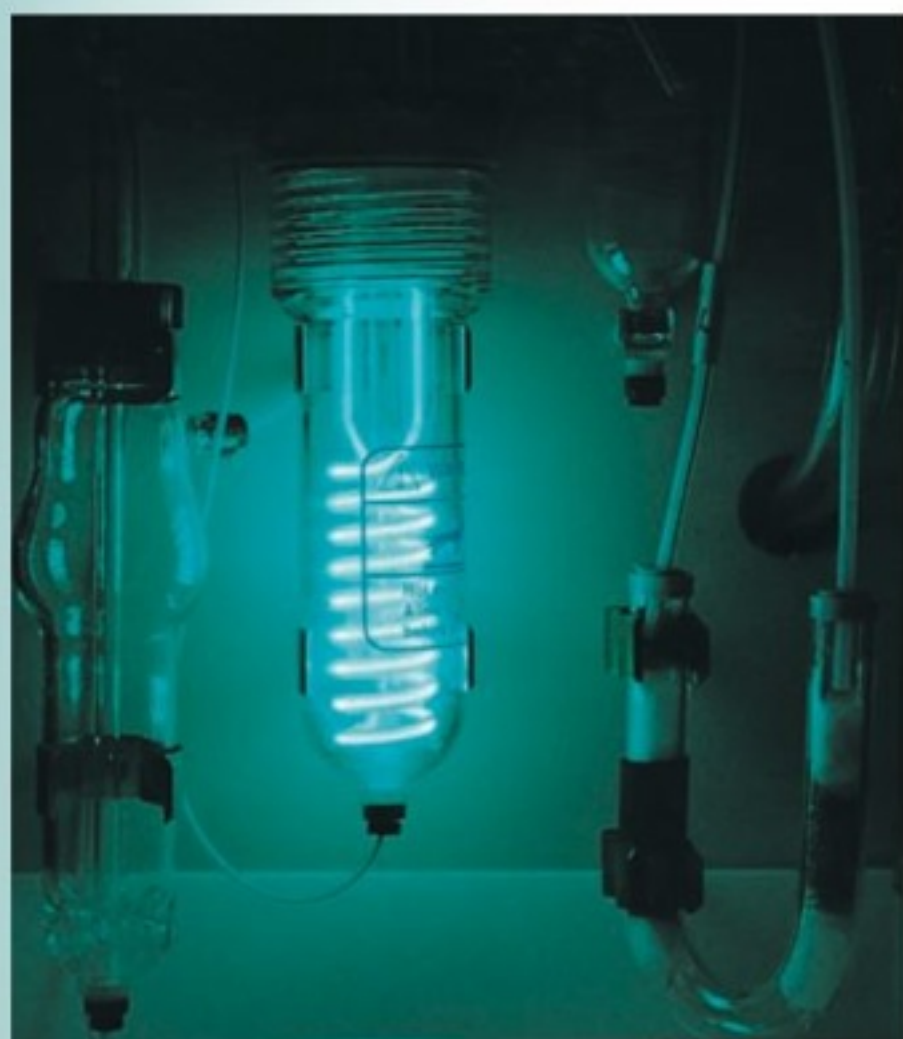


(b)

Prancha Colorida 6 Titulação de Mg^{2+} com EDTA Usando o Indicador Negro de Eriocromo T (Demonstração 11-1) (a) Antes (esquerda), próximo (centro) e após (direita) o ponto de equivalência. (b) Mesma titulação com o vermelho de metila adicionado como corante inerte para alterar as cores.



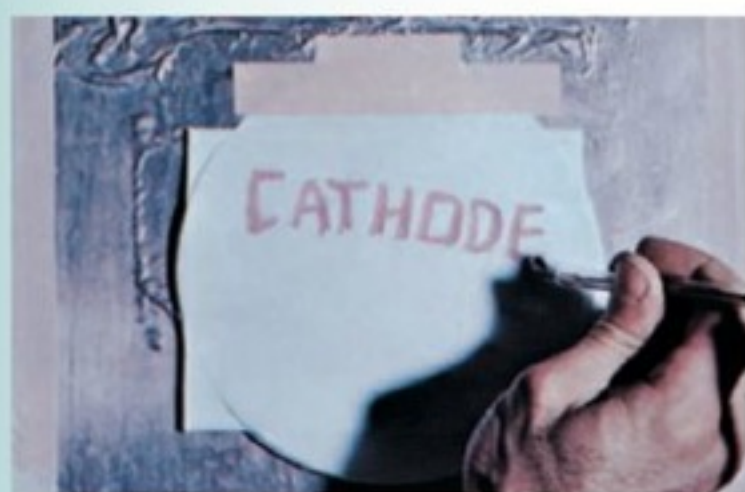
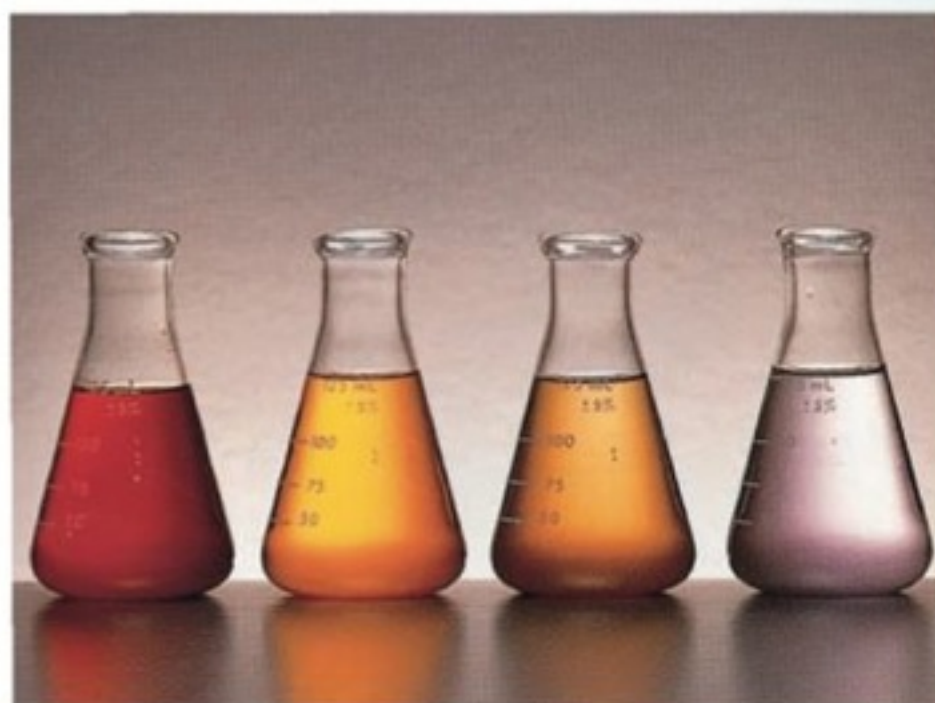
Prancha Colorida 7 Titulação de VO^{2+} com Permanganato de Potássio (Seção 15-4) A solução azul de VO^{2+} antes da titulação (esquerda). Mistura de VO^{2+} azul com VO_2^+ amarelo observada durante a titulação (centro). Cor escura do MnO_4^- no ponto final (direita).



Prancha Colorida 8 Analisador Fotolítico para Carbono Presente no Meio Ambiente (Boxe 15-2) Uma amostra de água medida é injetada na câmara à esquerda, onde é acidificada com H_3PO_4 e borbulhada com argônio ou nitrogênio para remover o CO_2 proveniente do HCO_3^- e do CO_3^{2-} . O CO_2 é medido pela sua absorvância no infravermelho. A amostra é então forçada para dentro da câmara de digestão, onde $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ é adicionado e a amostra é exposta à radiação ultravioleta proveniente de uma lâmpada de imersão (a bobina no centro da foto). Radicais sulfato (SO_4^-) formados pela irradiação oxidam a maioria dos compostos orgânicos a CO_2 , que é medido pela absorvância no infravermelho. O tubo em U na direita contém grânulos de Sn e Cu para eliminar ácidos voláteis, como HCl e HBr, liberados na digestão. [Esta foto é cortesia de Ed Urbansky, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.]

Prancha Colorida 9 Titulação Iodométrica (Seção 15-7)

Solução de I_3^- (esquerda). Solução de I_3^- antes do ponto final na titulação com $S_2O_3^{2-}$ (centro à esquerda). Solução de I_3^- imediatamente antes do ponto final com a presença de goma de amido (centro à direita). No ponto final (direita).



(a)



(b)



(c)

Prancha Colorida 10 Escrita Eletroquímica (Demonstração 16-1) (a) Tinta usada como catodo. (b) Tinta usada como anodo. (c) A polaridade da lâmina de metal ao fundo é contrária à das tintas e produz uma cor inversa na folha de papel embaixo.



(a)



(b)

Prancha Colorida 11 Formação de Camada de Difusão Durante Eletrólise (Boxe 16-3)

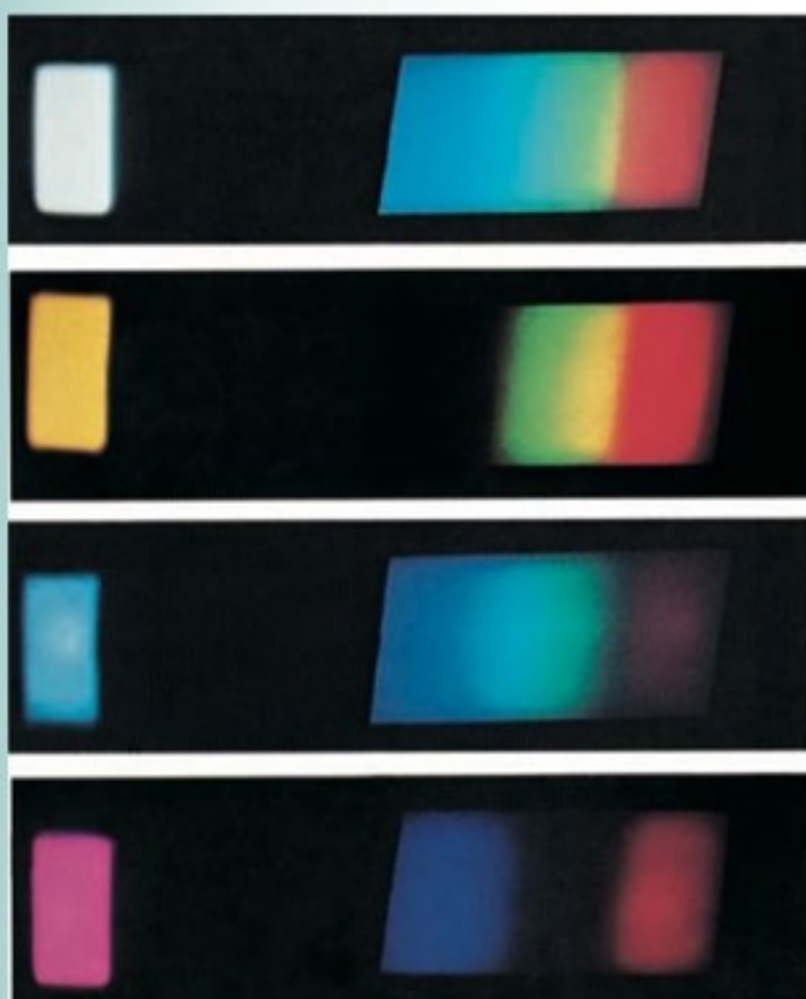
(a) Eletrodo de cobre (Cu) (chapa plana, à esquerda) e eletrodo de platina (Pt) (cesta na forma de rede, à direita) imersos em solução contendo KI e goma de amido, sem corrente elétrica. (b) Forma-se o complexo goma de amido-iodo na superfície do anodo de Pt quando a corrente circula.



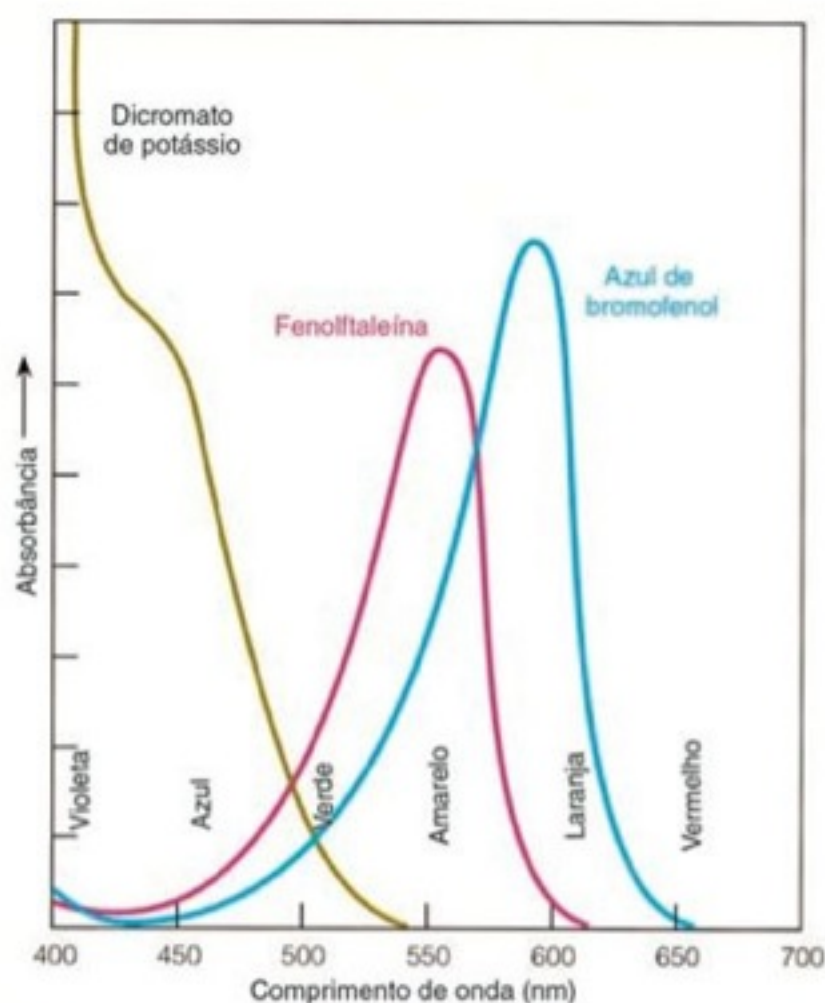
Prancha Colorida 12 Rede de dispersão (Seção 17-2)
Espectro visível produzido por uma rede dentro de um espectrofotômetro.



Prancha Colorida 13 Lei de Beer (Seção 17-2)
Padrões de $\text{Fe(fenantrolina)}_3^{2+}$ para análise espectrofotométrica. Os balões volumétricos contêm $\text{Fe(fenantrolina)}_3^{2+}$ com concentrações de Fe na faixa entre 1 mg/L (esquerda) até 10 mg/L (direita). A absorbância, como é evidenciado pela intensidade da cor, é proporcional à concentração de ferro.

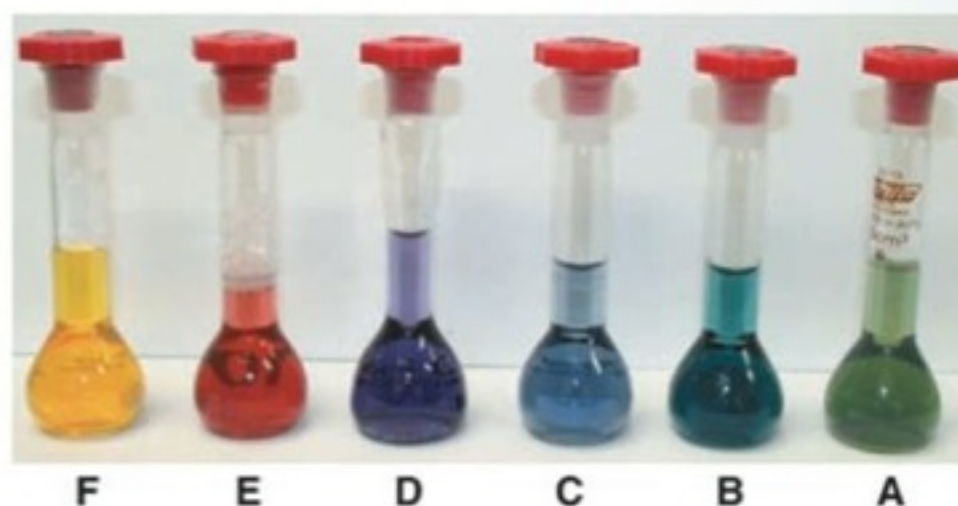
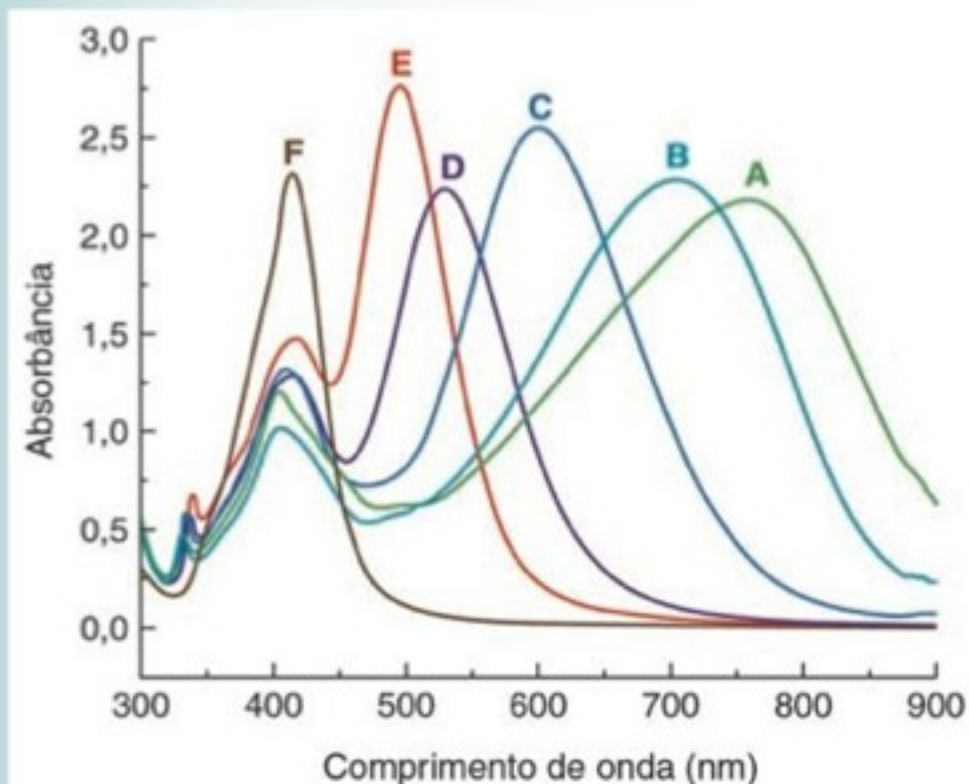


(a)



(b)

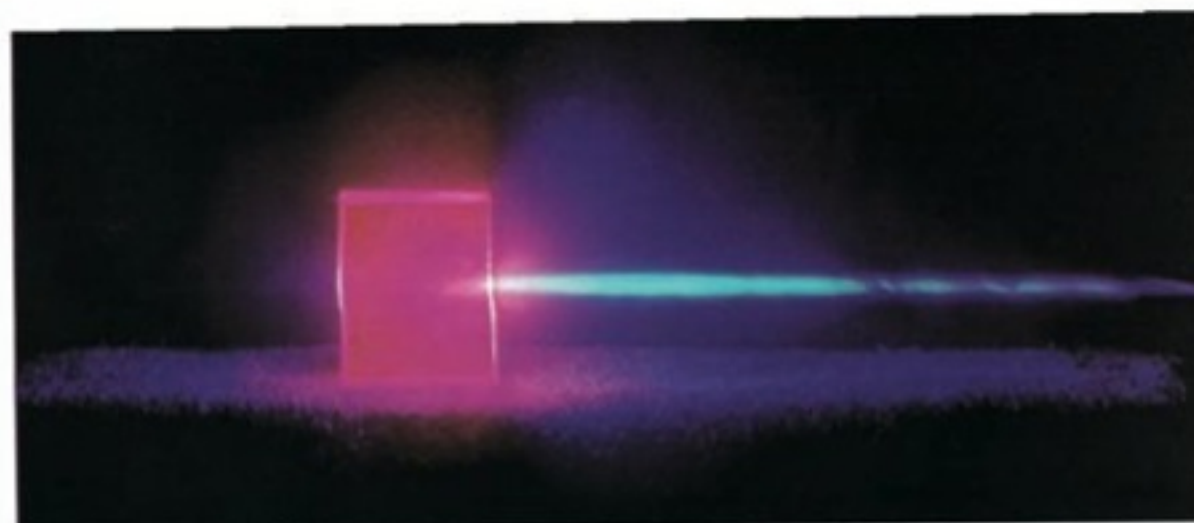
Prancha Colorida 14 Espectro de Absorção (Demonstração 17-1) (a) Espectros visíveis projetados da luz branca, do dicromato de potássio, do azul de bromofenol e da fenolftaleína (de cima para baixo). (b) Espectros de absorção visíveis dos mesmos compostos registrados com um espectrofotômetro.



Prancha Colorida 15 Espectros de Absorção e Cor (Seção 17-2 e Problema 17-9) Os balões contêm suspensões de nanopartículas de prata cuja cor depende do tamanho e da forma das partículas. As partículas são aproximadamente triangulares com arestas de ~50-100 nm. O espectro de absorção visível de cada suspensão é mostrado no gráfico. Suspensões estáveis de nanopartículas são chamadas de *coloides* (Demonstração 26-1). [De D. M. Ledwith, A. M. Whelan e J. M. Kelly, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2459. Cortesia de J. M. Kelly e D. Ledwith, Trinity College, University of Dublin.]



(a)

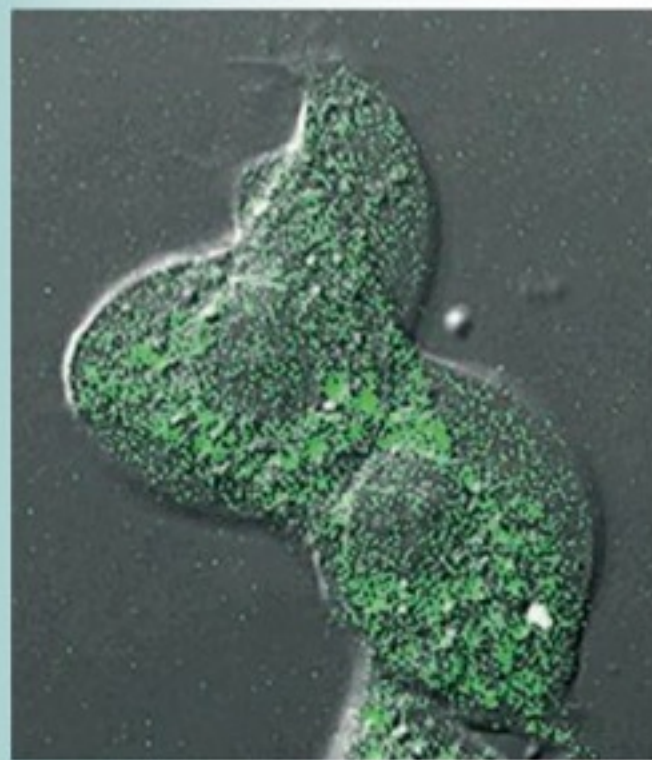


(b)

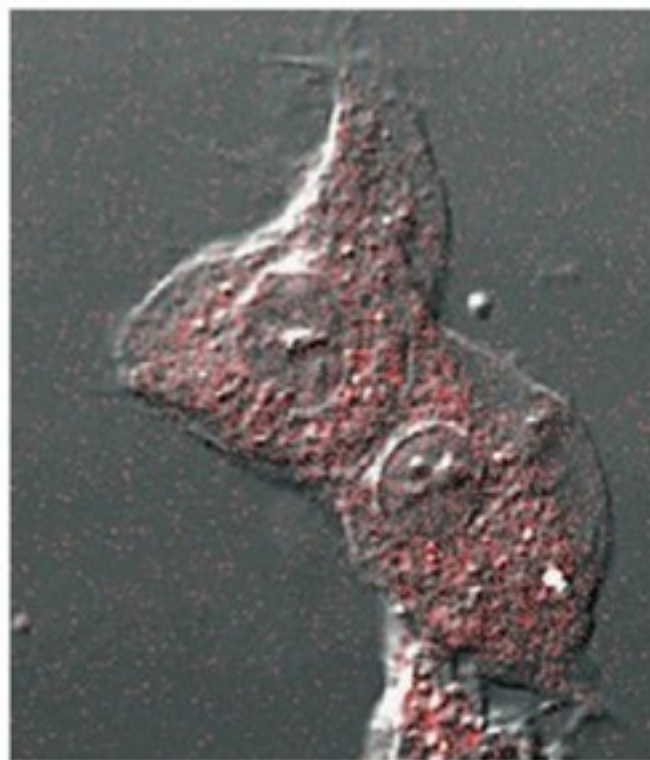
Prancha Colorida 16 Luminescência (Seção 17-7) (a) Cristal verde de granada de ítrio-alumínio contendo uma pequena quantidade de Cr^{3+} . (b) Quando irradiado com luz azul de alta intensidade a partir de um *laser* no lado direito, o Cr^{3+} absorve a luz azul e emite a luz vermelha de menor energia. Quando o *laser* é removido, o cristal aparece verde novamente. [Cortesia de M. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]



Prancha Colorida 17 Desaparecimento da Luminescência do Ru(II) pelo O_2 (Seção 18-6)
Esquerda: Luminescência vermelho-alaranjada da solução de $(\text{bipiridil})_3\text{RuCl}_2 \sim 5 \mu\text{M}$ em metanol após a maior parte do ar ter sido removida por meio de borbulhamento com gelo seco. *Direita:* A luminescência é extinta (diminuída) após o borbulhamento de O_2 na solução por 30 s.

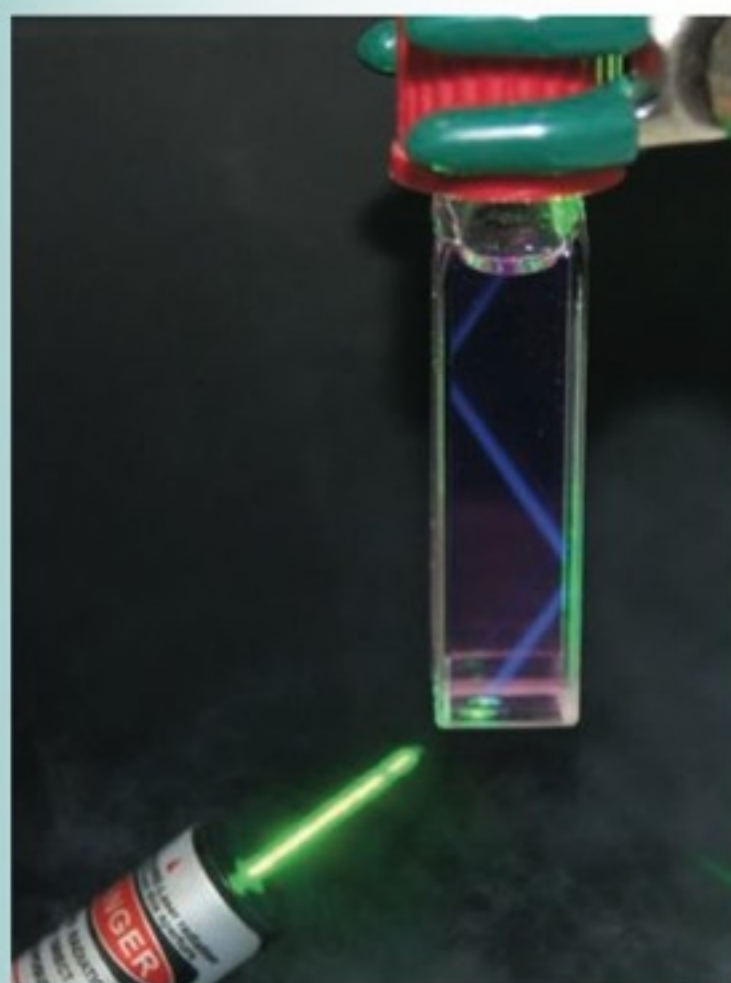


Corante de referência Oregon Green – insensível ao O_2

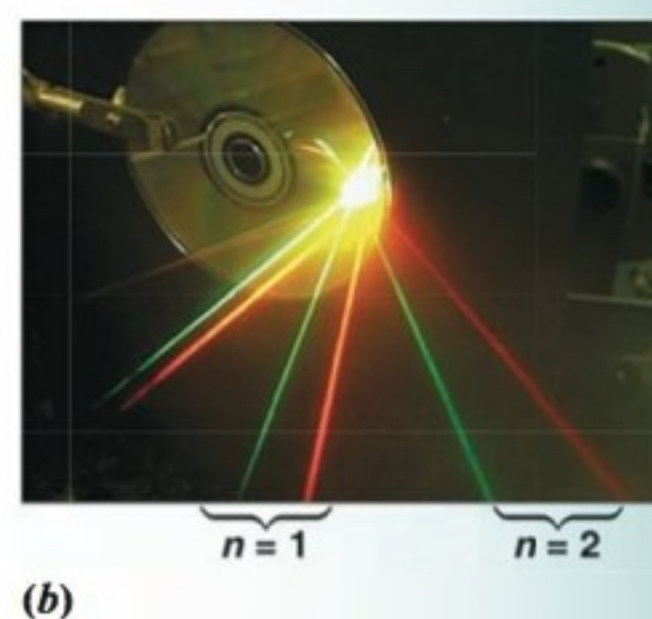
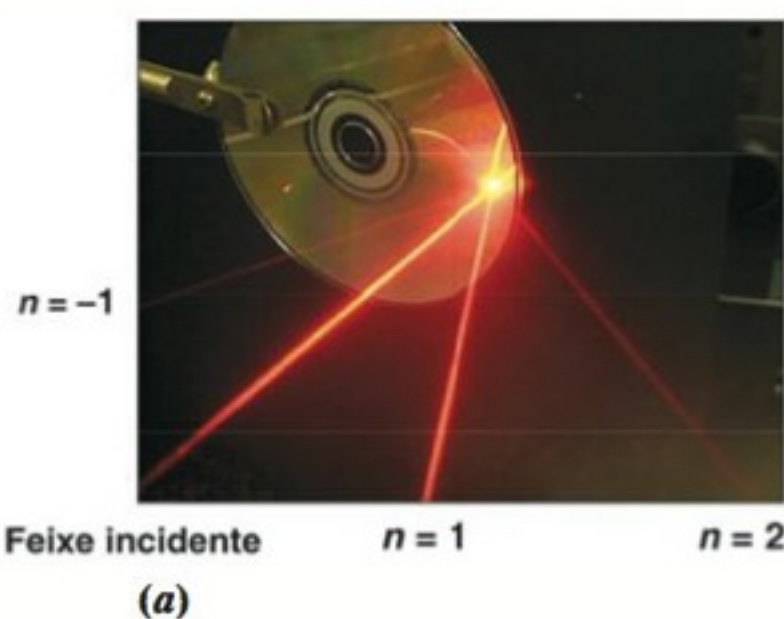


Corante de Ru(II) – sensível ao O_2

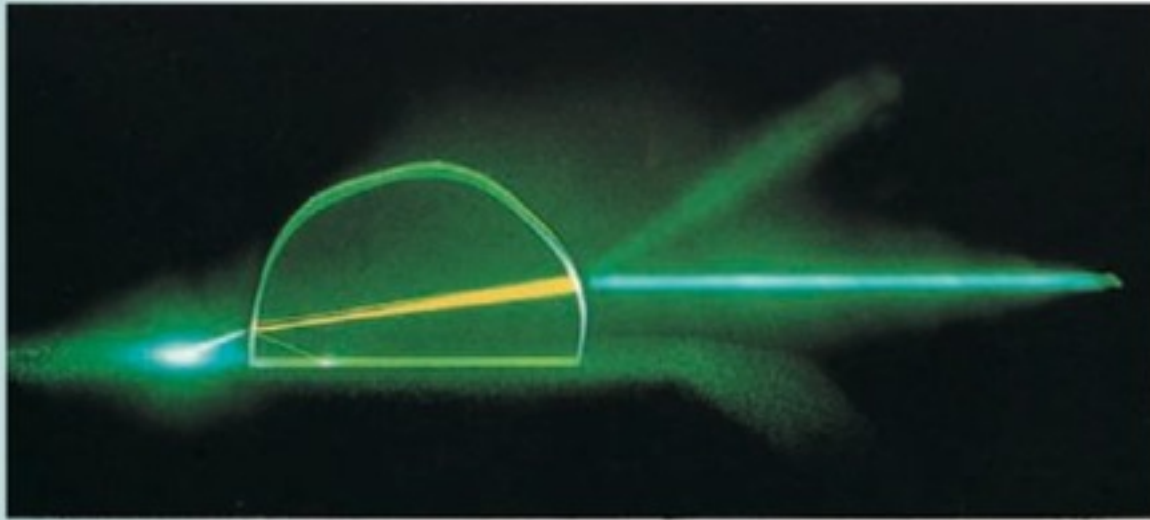
Prancha Colorida 18 Fluorescência a Partir dos Pontos Indicador- O_2 Dentro de Células Vivas. (Seção 18-6) A luz verde emitida do corante Oregon Green é independente da concentração local de O_2 . Luz vermelha emitida do cloreto de tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)rutênio(II) diminui na presença de O_2 . A razão entre as intensidades nos comprimentos de onda do vermelho e do verde mostra a concentração de O_2 dentro da célula. [Cortesia de R. Kopelman e E. Monson, Universidade de Michigan. De H. Xu, J. W. Aylott, R. Kopelman, T. J. Miller e M. A. Philbert, *Anal. Chem.* **2001**, 73, 4124.]



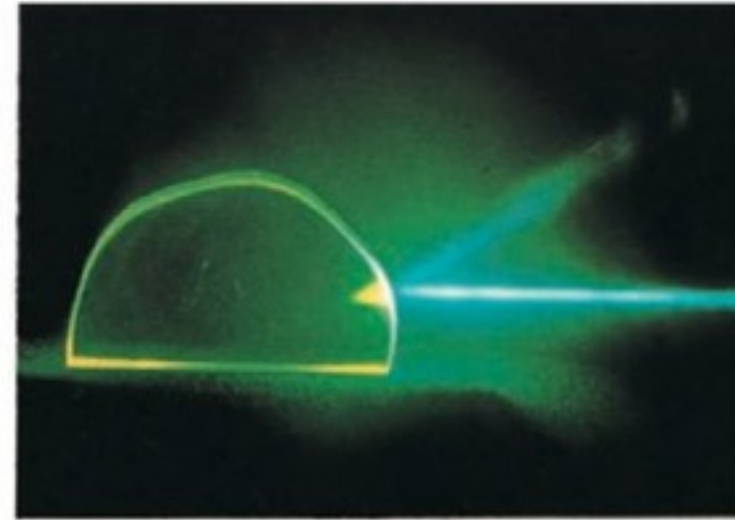
Prancha Colorida 19 Interconversão (Boxe 18-2) A luz verde de baixa energia proveniente de um *laser* de 5 mW é convertida em fluorescência azul de alta energia. Isso viola a conservação de energia? O Boxe 18-2 dá uma resposta. [Cortesia de F. N. Castellano e T. N. Singh-Rachford, Bowling Green State University. Veja R. R. Islagulov, D. V. Kozlov e F. N. Castellano, *Chem. Commun.* **2005**, 3776.]



Prancha Colorida 20 Difração de *Laser* de um CD (Seção 19-2) As ranhuras em um CD de áudio ou em um CD de computador têm um espaçamento de $1,6 \mu\text{m}$. (a) Quando um feixe de *laser* vermelho atinge o disco com uma incidência normal ($\theta = 0$ na Figura 19-7 e Equação 19-2), três feixes difratados com ordens $n = +1, +2$ e -1 são observados. (b) Feixes de *lasers* vermelho e verde atingem o disco com incidência normal. A luz verde tem um comprimento de onda menor do que a luz vermelha e, assim, de acordo com a Equação 19-2, a luz verde é difratada em ângulos menores (ϕ). Os feixes se tornaram visíveis com uma névoa de nitrogênio líquido. [Cortesia de J. Tellinghuisen, Vanderbilt University. Veja J. Tellinghuisen, *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 703; e F. Wakabayashi e K. Hamada, *J. Chem. Ed.* **2006**, 83, 56.]

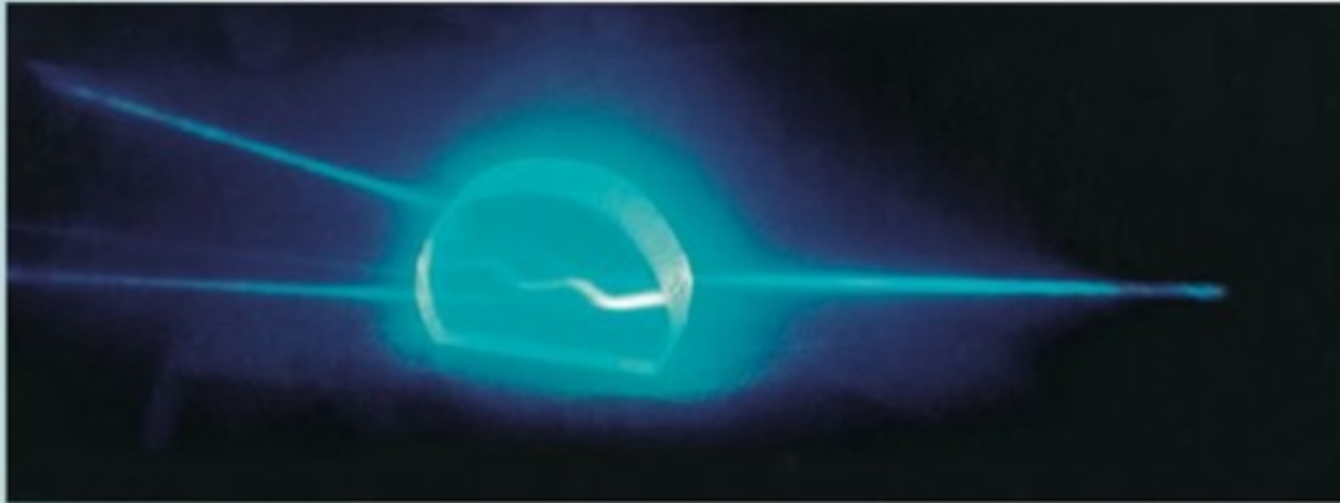


(a)

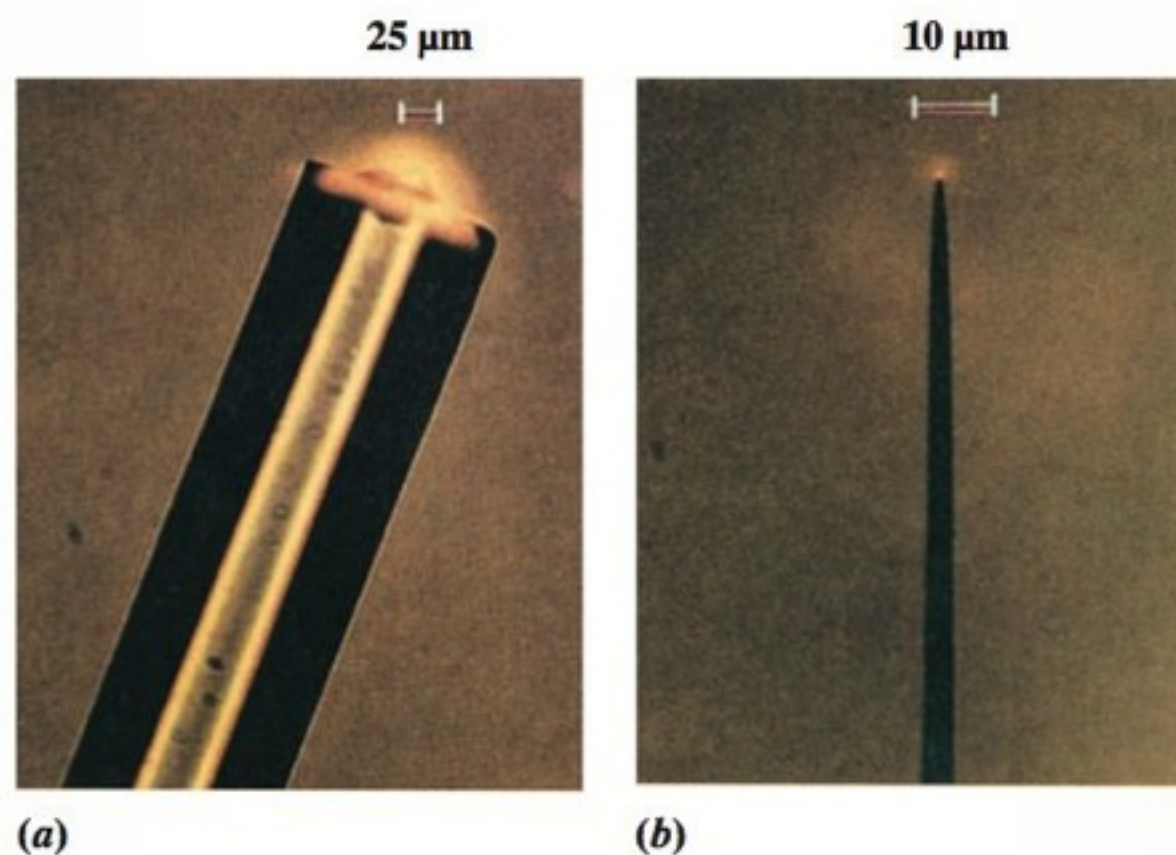


(b)

Prancha Colorida 21 Transmissão, Reflexão, Refração, Absorção e Luminescência (Seção 19-4) (a) O *laser* azul-esverdeado é direcionado para dentro de um cristal de granada de ítrio-alumínio dopado com Er^{3+} , que emite luz amarela. A luz que está entrando no cristal pela direita é refratada (curvada) e parcialmente refletida na superfície do lado direito do cristal. O feixe de *laser* aparece amarelo no interior do cristal devido à luminescência do Er^{3+} . Assim que ele sai do cristal no lado esquerdo, o feixe de *laser* é refratado novamente e parcialmente refletido de volta para dentro do cristal. (b) O mesmo experimento, mas com luz azul em vez de luz azul-esverdeada. A luz azul é absorvida pelo Er^{3+} e não penetra muito no cristal. [Cortesia de M. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]



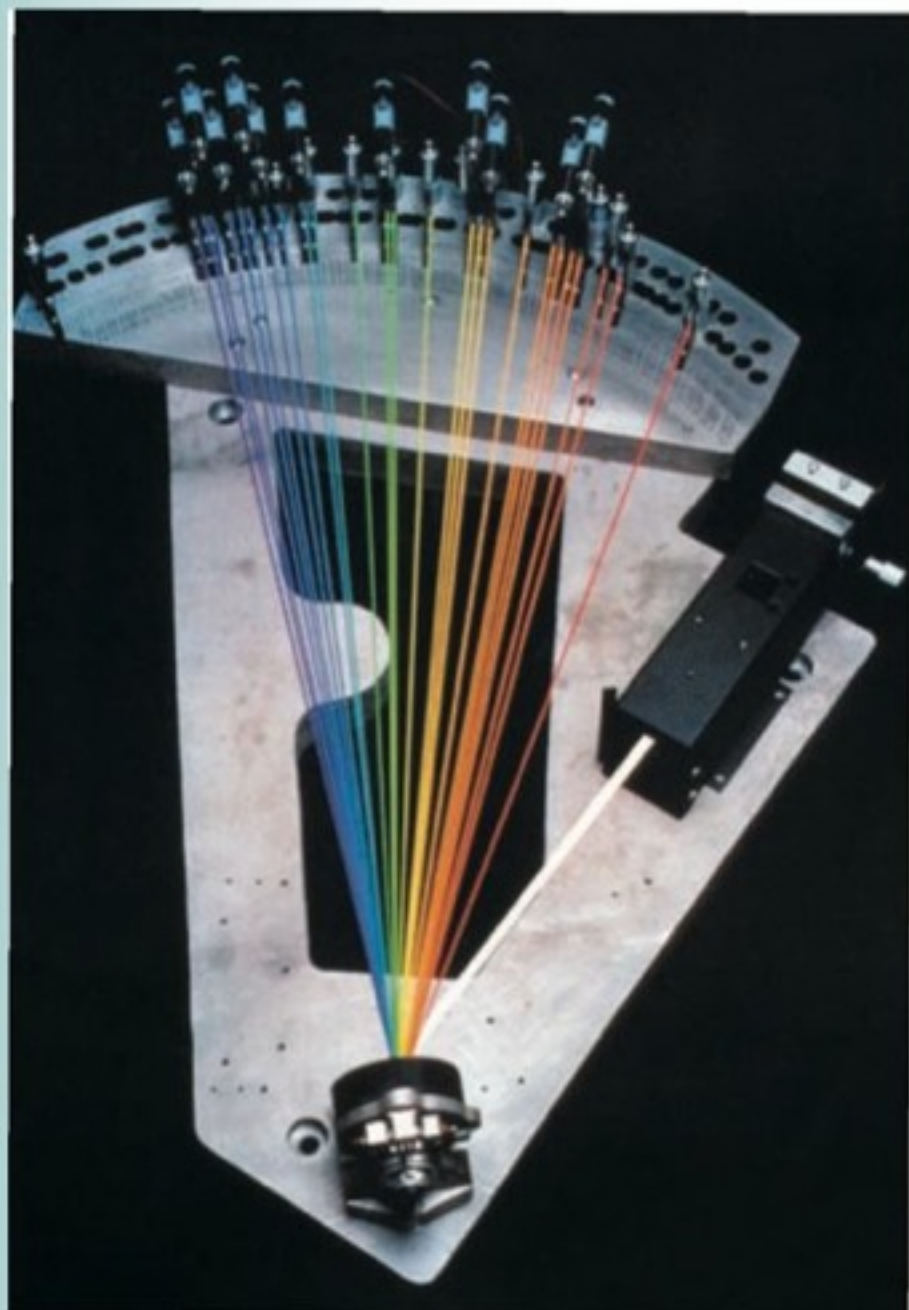
Prancha Colorida 22 Reflexões Internas Múltiplas em um Cristal Bruto (Seção 19-4) As reflexões internas múltiplas observadas quando a luz *laser* azul entra em um cristal de granada de ítrio-alumínio dopado com Ho^{3+} . O feixe entrando pela direita é na maior parte refletido de volta para o cristal em cada face, criando um padrão de zigue-zague no interior do cristal. Parte da luz é transmitida para fora do cristal em cada face. Em uma fibra óptica, o ângulo de incidência é tal que o feixe é refletido totalmente dentro da fibra. [Cortesia de M. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA.]



(a)

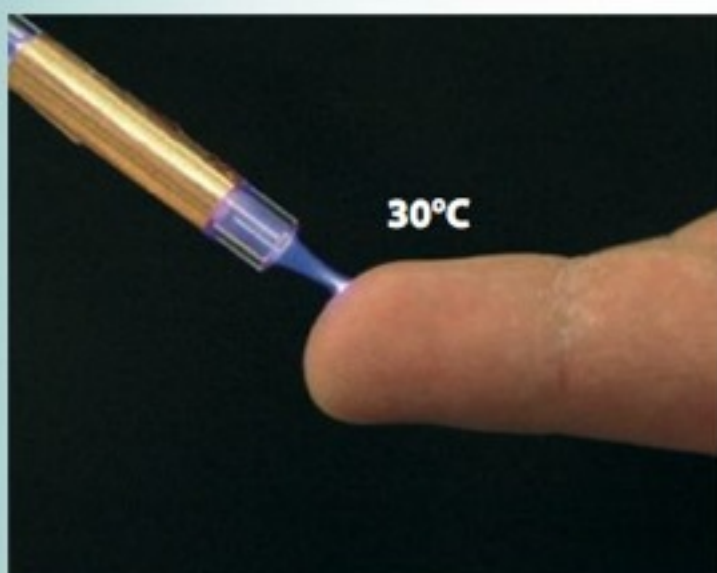
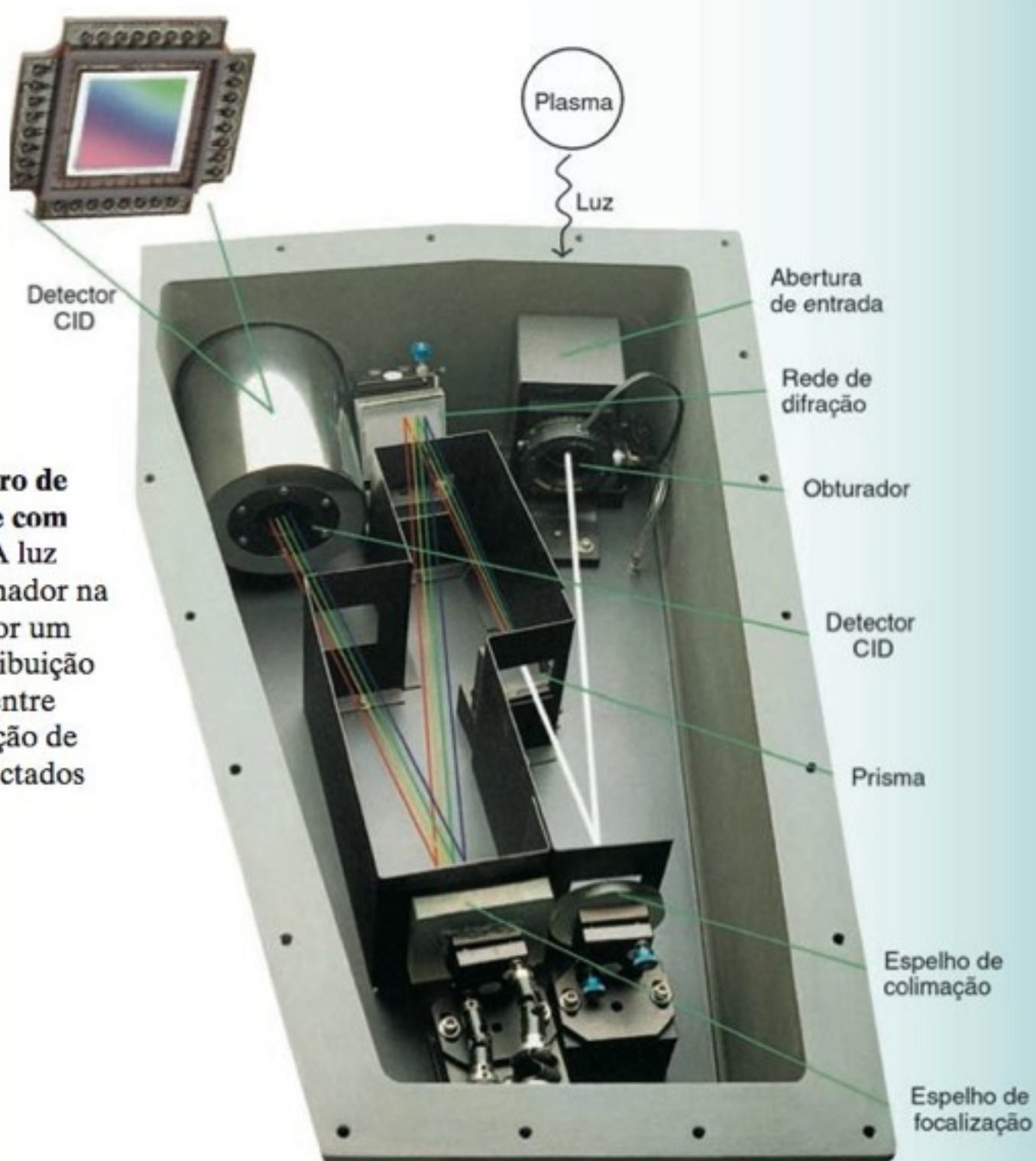
(b)

Prancha Colorida 23 Optodo de Oxigênio (Seção 19-4) (a) Sensor preparado a partir de uma fibra óptica de 100 μm de diâmetro. A camada ativa na ponta contém cloreto de tris(1,10-fenantrolina) $\text{Ru}(\text{II})$ dissolvido em poliacrilamida que está ligada covalentemente com a fibra. A luz que passa pela fibra excita o composto de Ru, que emite a luz vermelho-alaranjada característica detectada por um microscópio. Quando ele está imerso em uma amostra contendo O_2 , a emissão diminui. A diminuição é uma medida da concentração de O_2 . (b) Um optodo com uma ponta de submícron extraída de uma fibra maior. Essa fibra pode detectar 10 amol de O_2 . [De Z. Rosenzweig e R. Kopelman, "Development of a Submicrometer Optical Fiber Oxygen Sensor", *Anal. Chem.* **1995**, 67, 2650.]



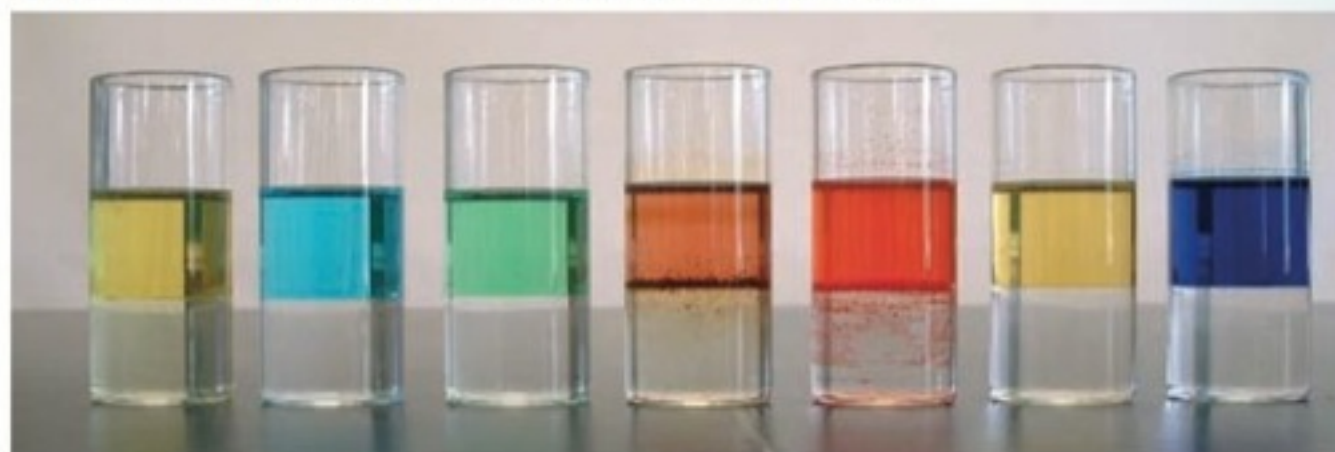
Prancha Colorida 24 Policromador para Espectrômetro de Emissão Atômica de Plasma Acoplado Indutivamente com Um Detector para Cada Elemento (Seção 20-4) A luz emitida por uma amostra no plasma entra no policromador pela direita e é dispersada nos comprimentos de onda que a formam por uma rede no fundo do diagrama. Cada comprimento de onda de emissão diferente (mostrado esquematicamente pelas linhas coloridas) é difratado em um ângulo diferente e dirigido para um detector fotomultiplicador diferente na curva focal. Cada detector vê somente um elemento pré-selecionado, e todos os elementos são medidos simultaneamente. [Cortesia de TJA Solutions, Franklin, MA.]

Prancha Colorida 25 Policromador para Espectrômetro de Emissão Atômica de Plasma Acoplado Indutivamente com Um Detector para Todos os Elementos (Seção 20-4) A luz emitida por uma amostra no plasma entra no policromador na parte de cima à direita e é dispersada verticalmente por um prisma e então horizontalmente por uma rede. A distribuição bidimensional resultante dos comprimentos de onda entre 165 e 1 000 nm é detectada por um dispositivo de injeção de carga com 262 000 pixels. Todos os elementos são detectados simultaneamente. [Cortesia de TJA Solutions, Franklin, MA.]



Prancha Colorida 26 Plasma de Baixa Temperatura Ioniza Substâncias de Superfícies para Análise Espectral de Massa (Seção 21-5) O plasma na temperatura ambiente é obtido passando-se He, Ar, N₂ ou ar ambiente através de um tubo de vidro com um fio coaxial aterrado. O tubo é envolvido na sua face externa por um revestimento de cobre ao qual se aplica uma corrente alternada com potencial de 3 kV em uma frequência de 2,5 kHz e potência de 1 W. As espécies excitadas no plasma se ionizam e arrancam moléculas de uma superfície como a pele humana. A superfície ficaria adjacente à entrada de um espectrômetro de massa para registrar o espectro dos íons. Não existe choque elétrico na pele. [Cortesia R. G. Cooks, Purdue University. De J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Mulligan, X. Zhang, R. G. Cooks e Z. Ouyang, *Anal. Chem.* 2008, 80, 9097.]

Depois da adição do agente de transferência de fase

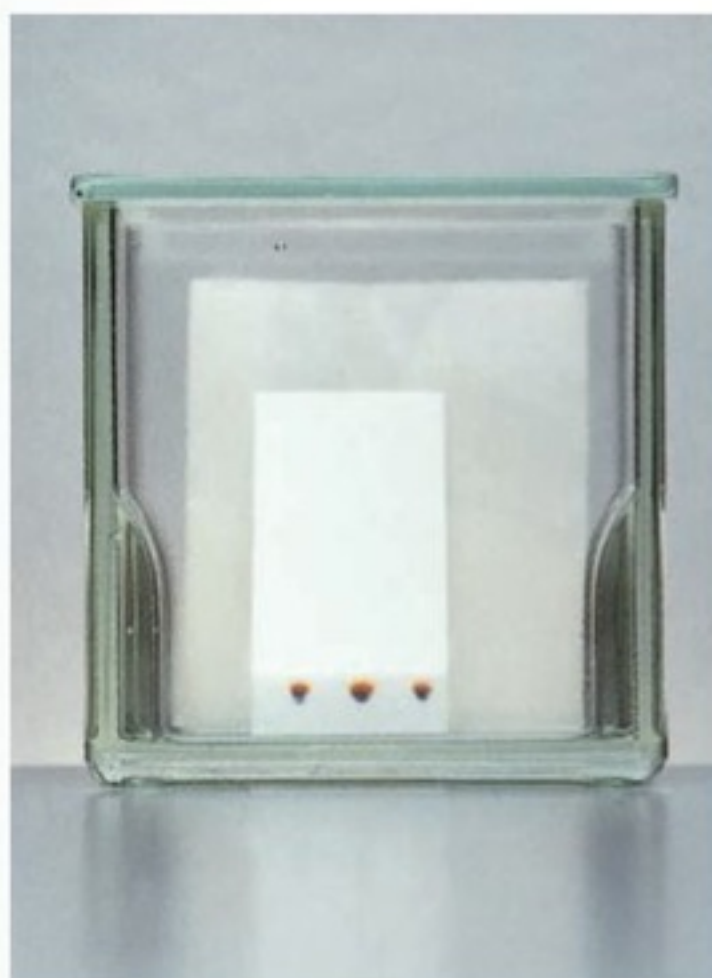


Antes da adição do agente de transferência de fase

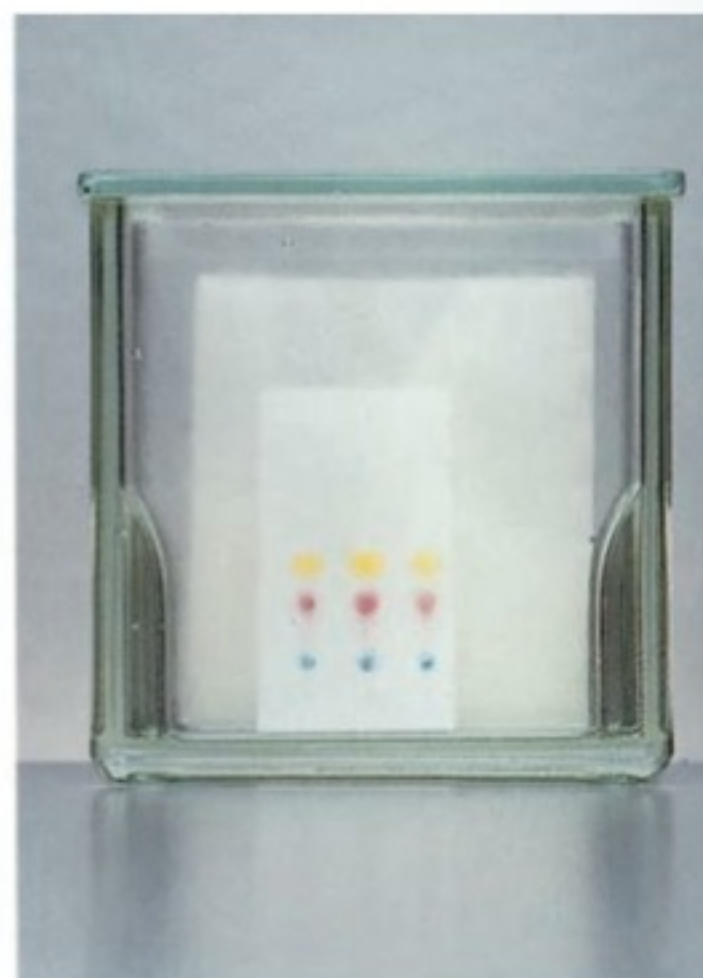


Ânion colorido: CrO_4^{2-} Alimento colorido Gatorade (bebida) Laranja II MnO_4^- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Vermelho do Congo

Prancha Colorida 27 Adição de Agente de Transferência de Fase Extrai Ânions Coloridos da Água para o Éter (Boxe 22-1) *Figura inferior:* Frascos com a fase aquosa embaixo e o éter dietílico na fase de cima. Ânions coloridos estão presentes na fase aquosa. *Figura superior:* Depois da adição a cada frasco de cloreto de trioctilmetilamônio e de uma boa agitação, o cátion trioctilmetilamônio extrai o ânion colorido para a fase do éter. [Cortesia de A. J. Pezhathinal e R. Chan-Yu-King, University of Science and Arts of Oklahoma. De A. J. Pezhathinal, K. Rocke, L. Susanto, D. Handke, R. Chan-Yu-King e P. Gordon, *J. Chem. Ed.* 2006, 83, 1161.]



(a)

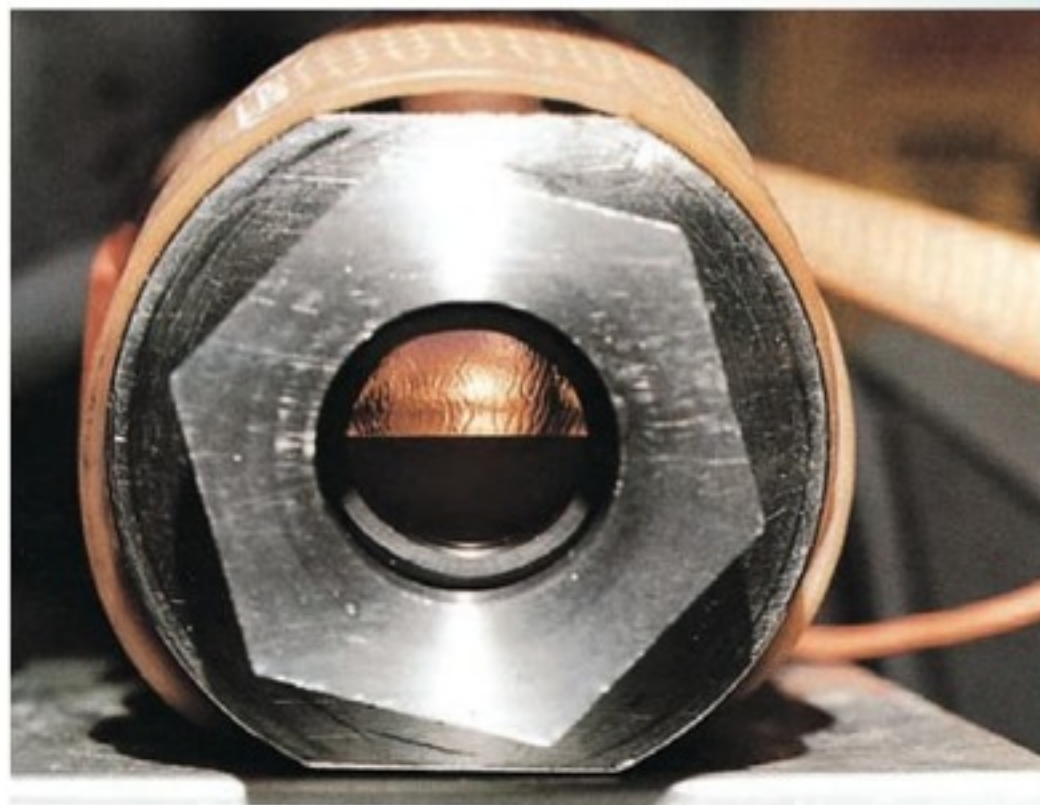


(b)

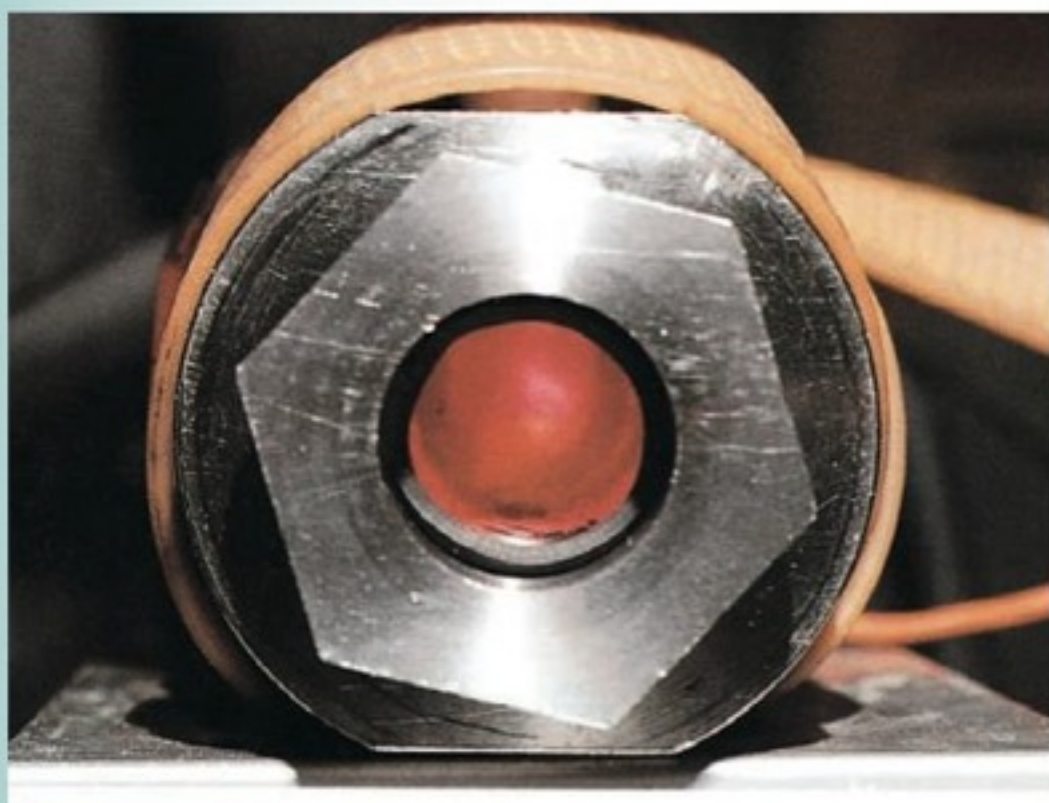
Prancha Colorida 28 Cromatografia em Camada Delgada (Seção 24-1) A mistura a ser separada é colocada em pequenos pontos próximos da base de uma placa de vidro ou plástico, coberta com uma fase estacionária adsorvente. Quando a placa é colocada em uma quantidade rasa de solvente dentro de uma cuba, o líquido migra para o *topo* da placa pela ação capilar. Os diferentes componentes da mistura são carregados ao longo da placa pelo solvente em diferentes graus de extensão, dependendo da intensidade da força de adsorção entre eles e a fase estacionária. Quanto mais forte a adsorção, menor o caminho percorrido pelo componente. (a) O solvente ascende através de uma mistura de corantes perto da base da placa. (b) Completa-se a separação depois de o solvente ter subido a maior parte da placa.



(a)

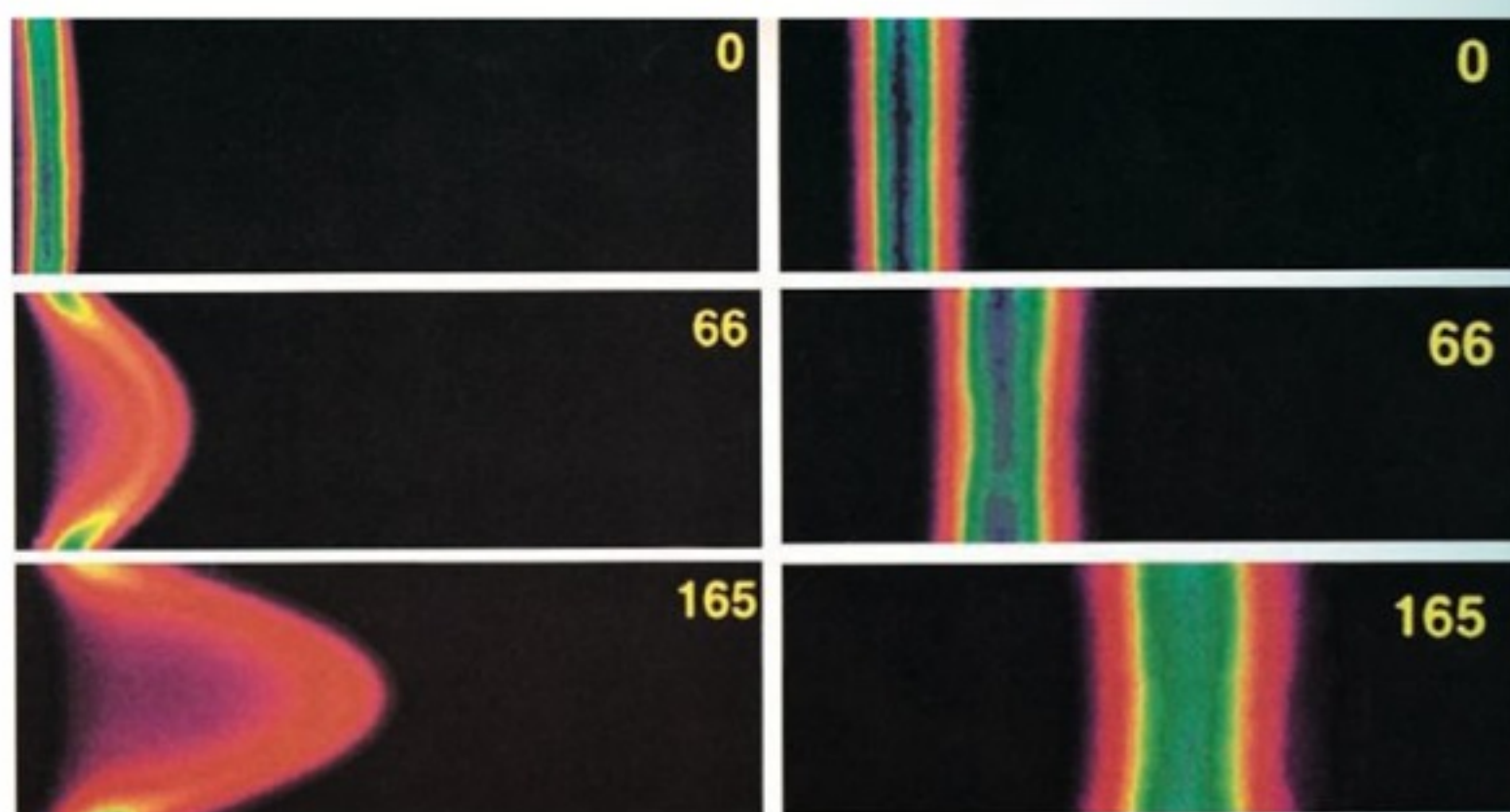


(b)



(c)

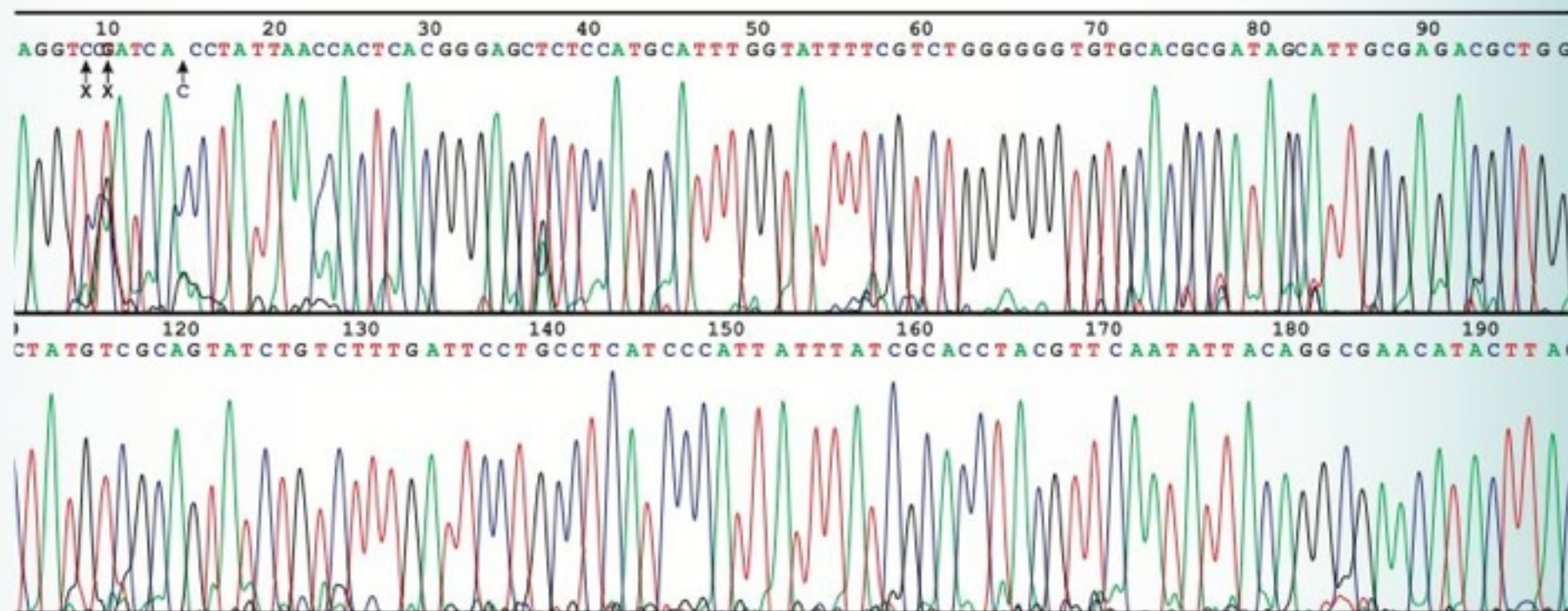
Prancha Colorida 29 Dióxido de Carbono Supercrítico (Boxe 24-3) (a) Dióxido de carbono líquido em uma câmara de aço de 60 mL a 30°C e 6,9 MPa. A cor vermelha é oriunda de uma pequena quantidade de I_2 adicionada ao líquido para torná-lo visível. (b) Início da transição de fase supercrítica quando a temperatura aumenta. (c) Dióxido de carbono supercrítico monofásico. [De H. Black, *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 124A. As fotos são cortesia de D. Pesiri e W. Tumas, Los Alamos National Laboratory.]



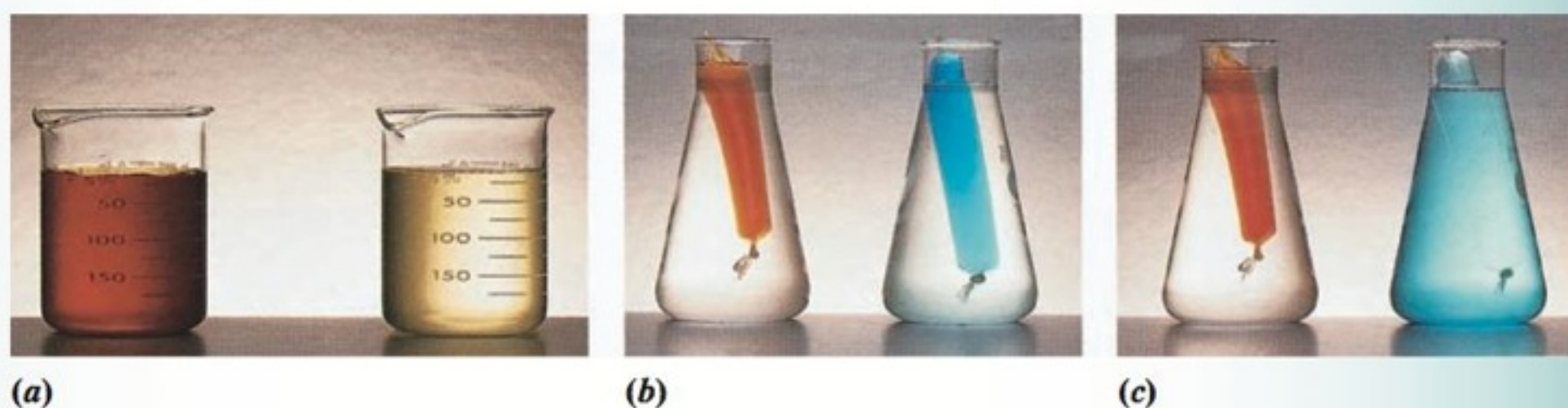
Fluxo hidrodinâmico →
capilar de 100 μm de diâmetro

Fluxo eletrosmótico →
capilar de 75 μm de diâmetro

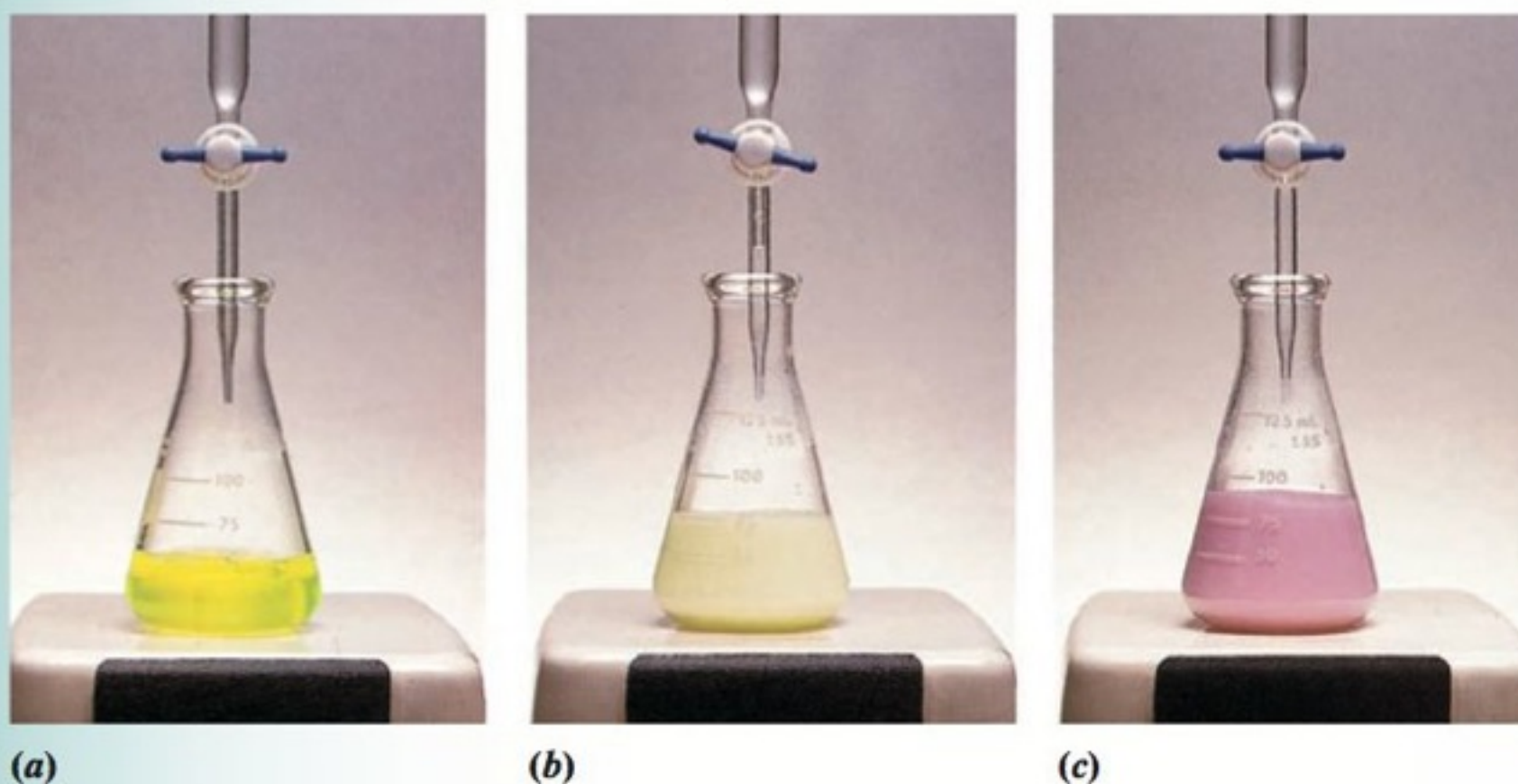
Prancha Colorida 30 Perfis de Velocidade para Fluxos Hidrodinâmico e Eletrosmótico (Seção 25-6) As imagens de um corante fluorescente dentro de um tubo capilar foram obtidas nos instantes 0, 66 e 165 ms após o fluxo ter iniciado. A maior concentração do corante nessas imagens é representada pelo azul e a menor concentração é vermelha. As diferentes cores indicam as intensidades diferentes de fluorescência. [De P. H. Paul, M. G. Garguilo e D. J. Rakestraw, *Anal. Chem.* 1998, 70, 2459. Veja também D. Ross, T. J. Johnson e L. E. Locascio, *Anal. Chem.* 2001, 73, 2509.]



Prancha Colorida 31 Sequenciamento de DNA por Eletroforese Capilar em Gel com Detecção de Fluorescência (Seção 25-7) Parte da sequência de bases de DNA obtida com um laboratório em um *chip* capaz de ler um comprimento de 365 bases com 99% de exatidão. Os picos sucessivos correspondem aos comprimentos de DNA com mais uma base. Cada fita, que termina em uma das quatro bases A, T, C ou G, foi marcada com um de quatro marcadores fluorescentes diferentes que identificam as bases terminais à medida que elas passam pelo detector de fluorescência. Comprimentos diferentes de DNA são separados por peneiramento através de um canal de eletroforese de 18 cm de comprimento contendo gel de poliacrilamida com ureia 6 M para estabilizar fitas isoladas. O volume da amostra injetada é de 30 nL contendo 100 amol (60 milhões de moléculas) de DNA. [De R. G. Blazej, P. Kumaresan, S. A. Cronier e R. A. Mathies, "Inline Injection Microdevice for Attomole-Scale Sanger DNA Sequencing", *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4499.]



Prancha Colorida 32 Coloides e Diálise (Demonstração 26-1) (a) Fe(III) coloidal (esquerda) e Fe(III) aquoso normal (direita). (b) Bolsas de diálise contendo Fe(III) coloidal (esquerda) e uma solução de Cu(II) (direita) imediatamente após a colocação em erlenmeyers com água. (c) Após 24 h de diálise, o Cu(II) se difundiu para fora e está disperso uniformemente entre a bolsa e o erlenmeyer, mas o Fe(III) coloidal permaneceu dentro da bolsa.



Prancha Colorida 33 Titulação de Fajans de Cl^- com AgNO_3 Usando Diclorofluoresceína (Demonstração 26-2) (a) Indicador antes do início da titulação. (b) Precipitado de AgCl antes do ponto final. (c) Indicador adsorvido sobre o precipitado após o ponto final.